PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 5. 1. März 1912. Redaktionsschluß für No. 6 am 1. März 1912. 13. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Zeeman, Betrachtungen über Lichtstrahlung unter dem gleichzeitigen Einflusse elektrischer und magnetischer Kräfte und einige durch sie angeregte Versuche. I. S. 177.

F. Koref, Über die Eigenfrequenzen von Elementen in Verbindungen. S. 183.

E. Goldstein, Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen in ultraviolettem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen. S. 188.

E. Marsden u. T. Barratt, Die von den aktiven Niederschlägen des Thoriums und des Aktiniums ausgesandten α-Teilchen. S. 193.

H. W. Schmidt u. H. Nick, Erfahrungen mit schwachen Radiumlösungen. S. 199.

H. Dember, Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichts. S. 207.

K. Schaposchnikow, Über die Invarianz von $\frac{T}{\nu}$ und $\frac{T}{\nu}\sqrt{1-\frac{g^2}{c^2}}$ bei Lorentz-Transformation. S. 212.

F. Roesener, Über Perioden der Erdbebenwellen. S. 213.

Besprechungen:

W. Trabert, Lehrbuch der kosmischen Physik. S. 214.

W. Ostwald u. R. Luther, Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. S. 214.

F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen. I. S. 215.

F. Auerbach, Die Grundlagen der Musik. S. 215.

G. Urbain, Einführung in das Studium der Spektrochemie. S. 215.

L. Graetz, Das Licht und die Farben. S. 215.

E. Baur, Themen der physikalischen Chemie. S. 216.

Tagesereignisse. S. 216.

Personalien. S. 216.

Angebote. S. 216.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Betrachtungen über Lichtstrahlung unter dem gleichzeitigen Einflusse elektrischer und magnetischer Kräfte und einige durch sie angeregte Versuche. Erster Teil.

(Considerations concerning light radiation under the simultaneous influence of electric and magnetic forces and some experiments thereby suggested. First part.)

Von P. Zeeman[1]).

Theoretische Betrachtungen.

1. Nach der im Jahre 1896 erfolgten Entdeckung des Einflusses magnetischer Kräfte auf die Schwingungszahl der Strahlung haben sich sicherlich viele Physiker die Frage vorgelegt, ob elektrische Felder ebenfalls die Lichtemission beeinflussen. Wir können uns ein Atom oder ein Molekül vorstellen, das ein einziges Elektron enthält, welches durch quasi-elastische Kräfte $-kx$, $-ky$, $-kz$ in seine Gleichgewichtslage zurückgezogen wird, wo x, y, z die Komponenten der Verschiebung des Elektrons sind. Das ist geradeso wie in der elementaren Lorentzschen Theorie der magnetischen Zerlegung. Unser Molekül möge in ein gleichförmiges elektrisches Feld gebracht werden, das parallel zur X-Achse verlaufen möge. Wenn wir die an dem Elektron wirkende Kraft mit X bezeichnen, so ist die Verschiebung, x_0, des Elektrons durch

$$X = +kx_0$$

gegeben.

In der neuen Lage herrscht Gleichgewicht. Wenn das Elektron Schwingungen um die neue Lage ausführt, können die Koordinaten durch

$$x+\xi,\ \eta,\ \zeta$$

dargestellt werden, wo ξ, η, ζ als unendlich klein angenommen werden. Die Komponenten X', Y', Z' der quasi-elastischen Kraft werden:

$$-k(x_0+\xi),\ -k\eta,\ -k\zeta,$$

und die Komponenten der gesamten Kraft $(X+X'$ usf.) werden demnach:

$$-k\xi,\ -k\eta,\ -k\zeta. \qquad (1)$$

In der neuen Lage ist das Elektron unendlich kleinen Kräften unterworfen, die von der Richtung der Verschiebung unabhängig sind. Die Schwingungszahl des Elektrons wird durch k bestimmt und hat daher denselben Wert wie vor der Anlegung des elektrischen Feldes.

2. Voigt hat die Folgerungen aus der Hypothese entwickelt, die sich darbietet, wenn das einfache Gesetz, dem die quasi-elastischen Kräfte des Abschnittes **1** gehorchen, nicht mehr gilt.

Die potentielle Energie einer Verschiebung (x, y, z) wird unter der im Abschnitt **1** gemachten Annahme dargestellt durch

$$\varphi = \frac{1}{2}k(x^2+y^2+z^2) = \frac{1}{2}kr^2, \qquad (2)$$

wo k eine Konstante ist.

Wenn die Verschiebung des Elektrons nicht mehr als unendlich klein betrachtet werden kann, so kann man den Wert der potentiellen Energie nach steigenden Potenzen von x, y, z entwickeln. Bei einem vollkommen isotropen Molekül können wir daher, wenn wir nur das erste Korrektionsglied beibehalten, schreiben:

1) Vorgetragen in der Sitzung der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam am 28. Januar 1911.

$$\varphi = \frac{1}{2} k r^2 + \frac{1}{4} k' r^4, \qquad (3)$$

wo k' eine zweite Konstante ist.

Wenn nun das Elektron Schwingungen (ξ, η, ζ) um die neue Gleichgewichtslage vollführt, die es unter der Einwirkung der Kraft X in einem zur X-Achse parallelen elektrischen Felde einnehmen wird, so findet man nach Voigt[1]) mit Leichtigkeit für die Komponenten ($X + X'$, usf.) der gesamten Kraft:

$$\left.\begin{aligned} &-(k + 3k' x_0^2)\xi, \quad -(k + k' x_0^2)\eta, \\ &-(k + k' x_0^2)\zeta. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Der Faktor, mit dem man die Verschiebung multiplizieren muß, um die Kraft zu finden, hat jetzt bei einer Verschiebung parallel zu den Kraftlinien einen anderen Wert, als bei einer Verschiebung senkrecht zum Felde. Die Schwingungszahlen in diesen Hauptrichtungen sind daher verschieden.

Unter Anwendung dieser Betrachtungen auf sämtliche Elektronen, die in einer Substanz wie leuchtender Natriumdampf enthalten sind, gelangt Voigt zu folgendem bemerkenswerten theoretischen Ergebnis.

Wenn wir mit Hilfe eines Spektroskops das Licht untersuchen, das längs der Kraftlinien des elektrischen Feldes ausgestrahlt wird, so werden wir eine Verschiebung der unpolarisierten Spektrallinie aus ihrer ursprünglichen Richtung beobachten. Senkrecht zum Felde können wir einen transversalen elektrischen Effekt erwarten, bei dem die ursprüngliche Linie in zwei polarisierte Komponenten zerlegt wird. Die parallel zur Feldrichtung schwingende Komponente erfährt eine dreimal so große Verschiebung wie die senkrecht zur Feldrichtung schwingende.

Es ist leicht ersichtlich, daß die elektrische Änderung der Schwingungszahl dem Quadrate der elektrischen Kraft proportional sein muß.

Voigt hat bemerkt, daß die erwartete Verschiebung der Spektrallinien gegen Rot hin erfolgen muß, wenn die negativ geladenen Elektronen in eine Kugel eingebettet sind, die mit einer vom Mittelpunkte nach außen hin abnehmenden Dichte positiv geladen ist.

Im folgenden werde ich, um eine bestimmte Vorstellung festzuhalten, voraussetzen, daß die Spektrallinien in dem angegebenen Sinne verschoben werden. Diese Annahme ist aber keine wesentliche.

3. Wenn wir den Ausdruck (3) für die potentielle Energie eines Elektrons durch

$$\varphi = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) + \frac{1}{4} k'' x^4$$

ersetzen, so ist die Isotropie verschwunden.

Eine der Komponenten des elektrischen Dupletts fällt nunmehr mit der ursprünglichen Linie zusammen.

Wir werden daher gut daran tun, dem einfachen Verhältnis der Verschiebungen der Komponenten des Dupletts, wie sie aus den im Abschnitt **2** durchgeführten Betrachtungen hervorgeht, keine allzu große Bedeutung beizumessen. In der nachstehenden Erörterung betrachten wir ein Duplett, das sehr verschiedene Lagen in bezug auf die ursprüngliche Linie haben kann.

4. Zehn Jahre sind bereits seit dem Erscheinen der ersten Arbeit von Voigt über ein elektrisches Analogon zum magnetischen Spektraleffekt verflossen, aber bisher ist es den Physikern nicht gelungen, dessen Vorhandensein festzustellen. Für dieses negative Ergebnis lassen sich ohne weiteres zwei Gründe angeben.

Eine gewisse Vorstellung von der vermutlichen Größenordnung des elektrischen Effektes kann man aus Beobachtungen über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Brechungsindex gewinnen. Diese Schätzung ergibt äußerst kleine Werte für die elektrische Änderung der Schwingungszahl.

Nach Voigts Schätzung würde sich die Änderung der Schwingungszahl in einem Felde von 30000 Volt/cm kaum auf ein Tausendstel des gegenseitigen Abstandes der Natriumlinien belaufen. Ein Feld von 3000 Volt/cm würde sie abermals hundertmal kleiner werden lassen.

Selbst wenn wir eine Lichtquelle, die sehr schmale Spektrallinien liefert, in die genannten starken Felder bringen könnten, würde die Beobachtung des elektrischen Effektes nicht ohne Schwierigkeiten möglich sein.

Eine größere Schwierigkeit als die geringe Größe des Effektes rührt indessen von der Unmöglichkeit her, Metalldämpfe starken elektrischen Feldern auszusetzen. Eine Natriumflamme gleicht eine große Potentialdifferenz zwischen den Platten eines Kondensators fast augenblicklich aus.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse vielleicht bei schnellen elektrischen Schwingungen. Während eines Teiles der Entladungsperiode des Funkens eines Kondensators kann der leuchtende Dampf zwischen den Elektroden starken elektrischen Kräften ausgesetzt werden.

Natürlich läßt sich eine bloße Verschiebung der Funkenlinien gegen die Flammen- oder Bogenlinien durch den hier betrachteten Einfluß elektrischer Kräfte nicht erklären. Indessen ist eine Verschiebung von Spektrallinien das

1) Voigt, Zur Theorie der Einwirkung eines elektrostatischen Feldes auf die optischen Eigenschaften der Körper. Wied. Ann. **69**, 297, 1899. — Über das elektrische Analogon des Zeemaneffektes. Lorentz-Festschrift, Arch. Néerl. 1900, Magneto- und Elektrooptik, Kap. IX u. X. 1908.

erste, was man zu beobachten erwarten kann. Es wird von den Umständen abhängen, ob eine Polarisation an den Rändern der verschobenen Linie zu sehen sein wird. Schließlich verlangt dies auch die Feststellung einer äußerst kleinen Verschiebung unter recht ungünstigen Verhältnissen.

Der Mißerfolg aller bisherigen Versuche, einen elektrischen Spektraleffekt zu beobachten[1]), veranlaßte mich, einen neuen Weg, das Problem anzugreifen, zu versuchen. Ich habe eine Methode ersonnen, welche eine Wirkung des elektrischen Feldes durch eine asymmetrische Veränderung eines magnetischen Tripletts oder durch eine merkliche Änderung eines magnetischen Dupletts zu erkennen geben würde.

Ich werde den Beweis erbringen, daß die erwähnte Asymmetrie ihr Zeichen wechseln muß, wenn die Richtung des elektrischen Feldes um einen Winkel von 90° gedreht wird. Bei einigen meiner Versuche benutze ich das elektrische Feld, das zwischen Metallelektroden während des Überganges des Funkens herrscht.

Der Funke geht durch eine Luftstrecke in einem longitudinalen oder in einem transversalen Magnetfelde, je nach den Bedingungen des einzelnen Falles. [Bei neueren Versuchen habe ich die Absorptionslinien eines Xenotimkristalles untersucht.]

Außer den erwähnten Asymmetrien lassen sich andere, zarte Eigentümlichkeiten von Tripletts voraussagen, die unter dem gleichzeitigen Einflusse magnetischer und elektrischer Kräfte entstehen.

Die Beobachtung aller dieser Eigentümlichkeiten zusammen würde einen fast ebenso starken Beweis für das Vorhandensein des elektrischen Effektes ergeben, wie eine direkte Beobachtung des Effektes bei einem nur mit elektrischen Kräften angestellten Versuche.

Eine Eigentümlichkeit gibt es, die, falls man sie würde beobachten können, an sich ein äußerst starker Beweis für das Vorhandensein eines elektrischen Spektraleffektes sein würde. Ich werde dartun (siehe Abschnitt **10**), daß die Komponenten des magnetischen Dupletts, die man längs der horizontalen magnetischen Kraftlinien beobachtet, aufhören, vollkommen zirkular polarisiert zu sein, aber ein wenig elliptisch polarisiert werden müssen, wenn die schwingenden Elektronen gleichzeitig unter dem Einflusse eines vertikalen elektrischen Feldes stehen. Die angedeutete Elliptizität muß viel leichter zu beobachten sein als eine Änderung der Schwingungszahl unter dem Einfluß elektrischer Kräfte allein.

1) Vergl. Hull, Proc. Roy. Soc. (A) **78**, 80, 1907.

Einige Zeitlang war ich für meine Person der Ansicht, daß die Asymmetrie einiger magnetischer Tripletts, die zuerst von mir, später von Gmelin, Dufour, Nagaoka und anderen Forschern eingehend untersucht worden ist, sich aus einem Zusammenwirken eines elektrischen und eines magnetischen Feldes erklären ließe. Ich werde indessen experimentell nachweisen, daß dies nicht der Fall sein kann.

Eine Beschreibung der bislang ausgeführten Versuche scheint einiges Interesse zu bieten, obschon im gegenwärtigen Zeitpunkte die Frage nach dem Vorhandensein einer spezifischen Wirkung elektrischer Felder auf die Lichtemission noch nicht in bejahendem Sinne beantwortet werden kann.

Die Versuche haben sicherlich einigen Wert für unser Verständnis der Asymmetrie von Tripletts und können uns den Weg zu besseren Methoden für die Erforschung des elektrischen Effektes weisen. Eine Schilderung der Versuche folgt im zweiten Teile dieser Arbeit. In der vorliegenden Mitteilung werde ich ihre theoretischen Grundlagen auseinandersetzen. Es läßt sich ein Merkmal für eine durch elektrische Wirkungen bedingte Asymmetrie aufstellen, an Hand dessen es möglich sein wird, eine Grenze für die Größe des elektrischen Effektes festzulegen.

5. Das erste Problem, das ich betrachten will, betrifft die Schwingungen eines Elektrons unter dem gleichzeitigen Einflusse paralleler elektrischer und magnetischer Felder.

Wir wollen ein rechtwinkliges Achsensystem wählen und annehmen, daß die magnetische Kraft zur OZ-Achse parallel verlaufe.

ξ, η, ζ seien die Komponenten der Verschiebung eines Elektrons. Dann sind die Bewegungsgleichungen:

$$\ddot{\xi} = -b^2\xi + r\dot{\eta}, \tag{5}$$

$$\ddot{\eta} = -b^2\eta - r\dot{\xi}, \tag{6}$$

$$\ddot{\zeta} = -a^2\zeta. \tag{7}$$

Der Unterschied zwischen a und b bestimmt den elektrischen Effekt, der magnetische Effekt wird von r bestimmt. Wir nehmen

$$b > a$$

an, und setzen

$$b - a = s,$$

somit s als positiv.

Gleichung (7) gibt die Schwingungszahl a; die dieser Gleichung entsprechenden Schwingungen sind stets parallel zur OZ-Achse.

In Gleichung (6) nehmen wir

$$\xi = e^{int},$$
$$\eta = qe^{int}$$

an, wo q im allgemeinen eine komplexe Größe

Schwingung in der XY-Ebene dar, deren Achsen parallel zu OX und OY sind, und deren größere Achse parallel zu OY ist. Die Bewegung des Elektrons ist rechtsläufig.

Nehmen wir nun in (14) und (15) die unteren Vorzeichen, so erhalten wir:

$$n = a + \frac{1}{2}(s - \sqrt{r^2 + s^2}) = a - \sigma$$

und

$$q = i \cdot \frac{s - \sqrt{r^2 + s^2}}{r} = -i \cdot \frac{r}{\sqrt{r^2 + s^2} + s}.$$

Der Koeffizient von i ist positiv und < 1. Das Elektron führt eine linksläufige elliptische Schwingung in der XY-Ebene aus; die Achsen sind wiederum parallel zu OX und OY, aber die größere Achse ist parallel zu OX.

Wir erhalten jetzt ein asymmetrisches Triplett. A und B seien die beiden Linien des elektrischen Dupletts, wenn nur das elektrische Feld vorhanden ist (siehe Fig. 2).

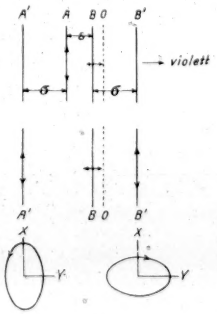


Fig. 2.

Wenn jetzt das Magnetfeld erregt wird, so bleibt B mit parallel zur magnetischen Kraft verlaufenden Schwingungen bestehen. Es treten zwei neue Komponenten hinzu, von denen die eine als aus A und B durch eine Verschiebung um eine Strecke σ entstanden angesehen werden kann.

Wenn das Vorzeichen von r negativ ist, das heißt, wenn die magnetische Kraft umgekehrt wird, so bleiben unsere Betrachtungen noch gültig, nur mit einer kleinen Veränderung. Der Schwingungszahl $n = b + \sigma$ entspricht dann:

$$q = i\,\frac{s + \sqrt{r^2 + s^2}}{r}.$$

Der Koeffizient von i ist in absolutem Maße > 1, aber negativ.

Der Wert des Koeffizienten von i bei Verwendung des unteren Vorzeichens ist derselbe wie oben, nur das Vorzeichen des Ausdrucks wird umgekehrt.

Die Figur entspricht auch jetzt noch dem Fall, aber die Bewegung in den Ellipsen erfolgt in entgegengesetzter Richtung.

Das Produkt der beiden durch Gleichung (15) bestimmten Werte von q ist gleich eins. Mithin ist das Produkt der horizontalen wie der vertikalen Achsen beider Schwingungsellipsen stets gleich eins.

Es dürfte nicht unangebracht sein, hier die Bemerkung zu machen, daß die Linien des in diesem Abschnitt betrachteten Tripletts eine Art „Abstoßung" aufeinander ausüben müssen. Lorentz[1]) hat nachgewiesen, daß dies bei zwei Spektrallinien allgemein der Fall sein muß.

11. Wenn man es mit einem oszillierenden Felde zu tun hat (vergl. Abschnitt **7**), so werden die Linien des Tripletts verbreitert. Wenn die im Abschnitt **1** gemachte Annahme über die Lage von A, B und O zueinander gültig ist, so wird die Breite der mittleren Komponente $\frac{s}{2}$, aber die der äußeren s. Die Komponenten sind in der Mitte am intensivsten.

12. Das Achsenverhältnis der im Abschnitt 10 behandelten Ellipsen ist $1 : 1 + \frac{s}{r}$, bzw. $1 : 1 - \frac{s}{r}$, wenn der elektrische Effekt im Vergleich zu dem magnetischen gering ist.

Folglich unterscheiden sich die Intensitäten, die den Schwingungen parallel zu OX und parallel OY zukommen, um einen Betrag, der $\frac{2s}{r}$ proportional ist.

Wenn das Licht parallel zu den magnetischen Kraftlinien untersucht wird und die Auflösung des magnetischen Dupletts gleich dem Hundertfachen der Strecke s ist, so wird der Unterschied zwischen den Intensitäten der zu den Achsen der Ellipsen parallelen Schwingungen $^1/_{50}$ der Intensität sein, die den vertikalen oder den horizontalen Schwingungen zukommt. Überdies wird der Intensitätsunterschied bei beiden Komponenten entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Diese Methode ist anscheinend imstande, wichtige Dienste beim Aufsuchen eines elektrischen Effekts zu leisten. Intensitätsunterschiede von 2 v. H. lassen sich nämlich bei Anwendung photographisch-photometrischer Messungen mit Sicherheit feststellen[2]). Wir müssen daher in der Lage sein, einen elektrischen Effekt zu entdecken, der hundertmal kleiner ist als der ma-

1) Lorentz, Enzykl. d. math. Wiss. **53**, Heft 2, Magneto-optische Phänomene, Nr. 36 u. 53.
2) Vergl. P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **30**, 841, 1909.

gnetische Effekt, den wir mit Hilfe eines Spektroskops bei dem höchsten unter den Versuchsbedingungen verfügbaren Auflösungsvermögen nachweisen können. Es erscheint nunmehr nicht völlig unmöglich, unter günstigen Bedingungen einen elektrischen Effekt von der theoretisch veranschlagten Größenordnung festzustellen.

13. Wenn das elektrische Feld ungleichförmig ist, aber von unten nach oben allmählich zunimmt, so werden die Komponenten mehr und mehr dem Rot zugebogen (siehe Fig. 3).

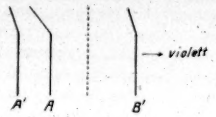


Fig. 3.

Die mittlere Komponente A wird stärker gebogen als die übrigen, wenn es sich um den in Abschnitt **5** betrachteten Fall (paralleles elektrisches und magnetisches Feld) handelt.

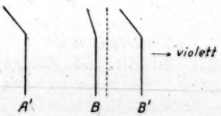


Fig. 4.

Wenn jedoch die elektrische Kraft vertikal und die magnetische horizontal gerichtet ist, so muß die Lage der Komponenten die in Fig. 4 angedeutete werden. In diesem Falle erfährt die mittlere Komponente die geringere Biegung.

(Nach Proc. Amsterdam, 23. Juni 1911, 2—11, aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 24. Oktober 1911.)

Über die Eigenfrequenzen von Elementen in Verbindungen.

Von F. Koref.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

1. Die Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie der spezifischen Wärme fester Körper durch Einstein sowie Nernst und seine Mitarbeiter hat vollständige Klarheit gebracht über die Regel von Dulong und Petit und deren Geltungsbereich. Nach der Formel von Nernst und Lindemann

$$A.W. = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] \quad (1)$$

konvergiert die Atomwärme der Elemente gegen $3R$ und erreicht diesen Grenzwert erst bei um so höherer Temperatur, je größer die Eigenfrequenz ν des Elementes ist.

Das Koppsche Gesetz von der Additivität der Atomwärme läßt sich also auf Grund der gewonnenen Anschauungen dahin aussprechen, daß man die Molekularwärme einer Verbindung erhält, wenn man die Formel für die Atomwärme über die Frequenzen ν ihre einzelnen Atome summiert. Sollte das Gesetz von der Additivität der Atomwärme bei allen Temperaturen gelten und nicht nur in den Temperaturgebieten, wo der Grenzwert $3R$ für die Atomwärmen schon erreicht ist, so müßte die Eigenfrequenz eines Atoms im freien Zustand und in einer Verbindung den gleichen Wert haben.

Dies ist aber nicht der Fall, wie neuerdings A. Russell[1]) an der Hand umfangreichen Beweismaterials bewiesen hat; es zeigt sich vielmehr, daß der Wert der Eigenfrequenz eines Elements in den verschiedenen Verbindungen häufig untereinander abweicht und von dem Wert der Frequenz des freien Elements verschieden ist.

Es soll nun im folgenden der Versuch gemacht werden, die Änderungen des ν-Wertes eines Elementes beim Eintritt in eine Verbindung zu berechnen.

F. A. Lindemann[2]) hat gezeigt, daß die Eigenfrequenz eines freien Elements aus Schmelzpunkt (Ts), Atomvolumen (V) und Atomgewicht (A) sich berechnen läßt, indem er von der einfachen Annahme ausging, daß der Schmelzpunkt als diejenige Temperatur charakterisiert ist, bei der die Atomoszillationen gleich den Atomabständen werden. Er erhielt so die Näherungsformel

$$\nu = 2{,}80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{\frac{2}{3}}}}, \quad (2)$$

wobei die Raumerfüllung für alle Atome als gleich angenommen ist.

Diese Anschauungsweise kann man nun auch auf Verbindungen übertragen. Hier treten z. T. die chemischen Kräfte an Stelle der die Direktionskraft nach der Ruhelage und die Eigenfrequenz verursachenden Anziehungskraft der gleichartigen

1) Diese Ztschr. 13, 59, 1912.
2) Diese Ztschr. 11, 609, 1910 und Dissert. 1911.

Atome auf, wodurch eine Änderung der Frequenz hervorgerufen wird. Faßt man nun auch bei einer Verbindung den Schmelzpunkt als denjenigen Temperaturpunkt auf, bei dem die Schwingungsamplituden so groß werden, daß sich die Atome der benachbarten Moleküle berühren, so ist die Änderung des Schmelzpunktes gegenüber dem des freien Elementes ein Maß für die Änderung der Frequenz, wenn man von der — meist geringen — Volumänderung zunächst absieht. Und in gleicher Weise wie Lindemann kann man diese Frequenz ν' des Atoms in einer Verbindung die Formel ableiten

$$\nu' = 2{,}80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s'}{A \cdot V''^{2/3}}}, \qquad (3)$$

wobei T_s' den Schmelzpunkt der Verbindung, V'' das Volumen des Atoms im Molekül bedeutet.

Aus der Tatsache des gemeinsamen Schmelzpunktes der Atome einer Verbindung ergibt sich die einfache Beziehung zwischen den Eigenfrequenzen der Atome einer binären Verbindung ν'_a und ν'_b, den Atomgewichten A, B und den Atomvolumina V''_a und V''_b,

$$\frac{\nu'_a}{\nu'_b} = \sqrt{\frac{B}{A}} \sqrt[3]{\frac{V''_b}{V''_a}} \quad \text{oder} \quad = \frac{r_b \sqrt{B}}{r_a \sqrt{A}}, \qquad (4)$$

wenn r_a und r_b die Atomradien bedeuten.

Nun ist bekanntlich das Atomvolumen annähernd eine additive Eigenschaft[1]), d. h. das Atom behält in der Verbindung sein ursprüngliches Volumen annähernd bei. Man kann daher in erster Annäherung V'' gleich dem Atomvolumen V des freien Elements setzen und erhält so

$$\nu' = 2{,}80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s'}{A \cdot V^{2/3}}}. \qquad (5)$$

Setzt man die so gefundenen Werte für ν'_a und ν'_b in Gleichung (4) ein, so kann man mit Hilfe von (4) V''_a und V''_b aus dem Molekularvolumen der Verbindung und dann ν'_a und ν'_b mit Gleichung (3) genauer berechnen.

So kann man also die Frequenz eines Atoms in einer Verbindung ermitteln aus dem Schmelzpunkt der Verbindung, dem Atomgewicht und Atomvolumen des Elements sowie dem Molekularvolumen der Verbindung. Da man in vielen Fällen die Frequenz der freien Elemente aus Messungen der Atomwärme genau kennt, so kann man die Änderung der Frequenz aus der einfachen aus (2) und (3) sich ergebenden Beziehung

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}} \sqrt[3]{\frac{V}{V'}} \qquad (6)$$

berechnen.

Ist das Molekularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina, so wird

$$V' = V$$

und (6) geht über in

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}}. \qquad (7)$$

Anderenfalls ist V' mit Hilfe von (4) zu ermitteln. Der Faktor $\sqrt[3]{\frac{V}{V'}}$ bedeutet zumeist nur eine geringe Korrektion. Daß die Änderung des Schmelzpunktes aber recht beträchtliche Änderungen der Frequenz hervorrufen kann, erkennt man, wenn man bedenkt, daß zum Beispiel Kohlenstoff in freiem Zustand einen exorbitant hohen Schmelzpunkt von etwa 3600^0, im Kohlendioxyd hingegen einen Schmelzpunkt von 216^0, und Sauerstoff in den meisten Oxyden einen sehr hohen, im Kohlendioxyd dagegen einen tiefen Schmelzpunkt hat.

2. Zur Prüfung dieser Formeln werden nun die ν'-Werte für eine Anzahl von Verbindungen in der angegebenen Weise berechnet; die sich daraus ergebenden Molekularwärmen sollen in den folgenden Tabellen mit den empirisch gefundenen[1]) verglichen werden.

Als erstes Beispiel soll Kohlendioxyd betrachtet werden. Es zeigt nämlich besonders deutlich die Leistungsfähigkeit der Formel, da hier die Werte für ν und ν' außerordentlich verschieden sind. Die Molekularwärme von festem CO_2 hat Herr Dr. Eucken neuerdings gemessen[2]) und die Werte mir freundlichst zur Verfügung gestellt.

Der Einfachheit halber wurde hier wie auch bei den übrigen Beispielen mit der einfacheren Formel (7) gerechnet.

CO_2, fest.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
C	1940	3600	216	475
O	475	28		222

1) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, VI. Auflage, S. 311.

1) Literatur betr. spezifische Wärme: Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 395, 1911; Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49, 1911; Russell, diese Zeitschr. **13**, 59, 1912; Magnus, Ann. d. Phys. **31**, 597, 1910; F. A. Lindemann, Dissertation 1911. Bei Lindemann, S. 47, siehe die Zusammenstellung der ν-Werte der Elemente, sowie der benutzten Schmelzpunkte und Dichten. Die dortigen ν-Werte beziehen sich jedoch auf die Einsteinsche Funktion. Da hier mit der Nernst-Lindemannschen Funktion gerechnet wird, so sind die dortigen Zahlen mit dem Faktor $\frac{2{,}8}{2{,}12} = 1{,}33$ zu multiplizieren.

2) Mit der in den Berliner Berichten 1912, S. 141 beschriebenen Apparatur.

T	$A.W.$, gef.	$A.W.$, ber.
88	3,7	3,63
195	5,7	5,22
215	6,5	5,33

Die Übereinstimmung ist überraschend gut; bei der höchsten Temperatur nur finden wir die allgemein angetroffene Anomalie, das Aufbiegen der Kurve vor dem Schmelzpunkt.

Besonderes Interesse verdient das folgende Beispiel, das Siliziumkarbid. Bei diesem Körper fand Russell (l. c.), daß bei $T = 137$ die Molekularwärme von SiC kleiner ist als die Atomwärme von Silizium. Diese zuerst überraschende Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß in der Verbindung der $\beta\nu$-Wert von Si sich von 660 auf 800 erhöht; die gleichzeitige Verminderung des $\beta\nu$-Wertes von C von 1940 auf 1620 vermag den sich daraus ergebenden Energieverlust nicht auszugleichen, denn der Energieinhalt von C ist bei dieser Temperatur noch zu gering und spielt noch keine Rolle.

SiC. Schmelzpunkt $\sim 2500^0$.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Si	660	1700	2500	800
C	1940	3600		1620

T	$M.W.$ berechnet	$M.W.$ beobachtet
138	$1,85 + 0,19 = 2,14$	2,07
235	$3,6 + 1,36 = 4,96$	4,82
298	$4,25 + 2,05 = 6,30$	6,53

Zum Vergleich die entsprechenden Atomwärmen der freien Elemente:

T	$A.W.$ $Si_{krist.}$	$A.W.$ $C_{(Diamant)}$
138	2,44	0,13
234	4,10	0,86
297	4,84	1,49

Es folgen einige weitere Beispiele. Der Unterschied zwischen $A.W._\beta$ und $A.W._v$ ist nach der von Nernst und Lindemann[1]) angegebenen Schmelzpunktsformel berechnet.

$NaBr$.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Na	182	311	1030	304
Br	87	266		171

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 820, 1911.

T	$A.W._\beta$ beob.	$c_\beta - c_v$	$A.W._v$ beob.	$A.W._v$ ber.
136	5,22	0,075	5,14	5,09
234	6,02	0,18	5,84	5,64

NaF.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu''$
Na	182	371	1250	334
F	108	50		540

T	$A.W._\beta$ beob.	$A.W._v$ beob.	$A.W._v$ ber.
136	3,66	3,63	3,79
235	5,22	5,11	5,01

KF.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
K	112	335	1060	199
F	108	50		498

T	$A.W._\beta$ beob.	$A.W._v$ beob.	$A.W._v$ ber.
136	4,53	4,48	4,36
235	5,61	5,47	5,27

$PbCl_2$.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Pb	95	600	771	107
Cl	105	171		222

T	$A.W._\beta$ beob.	$A.W._v$ beob.	$A.W._v$ ber.
15,6	0,72	0,72	0,53
19,8	1,03	1,03	0,99
24,0	1,17	1,17	1,00
27,0	1,63	1,63	1,63
54,9	3,49	3,47	3,66
61,5	3,91	3,88	3,98
84,4	4,46	4,41	4,69
87,7	4,52	4,47	4,77
106,5	4,97	4,88	5,10

$TlCl$.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Tl	90	560	700	101
Cl	105	171		213

Empirisch wurde gefunden[1])

$$M.W. = F(96) + F(192).$$

1) Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 431, 1911.

CaO. Schmelzpunkt = 2300°[1]).

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Ca	238	1043	2300	354
O	78	28		710

T	*A.-W.* beob.	*A.-W.* ber.
139	2,81	3,28
234	4,49	4,63
296	5,20	5,04
442	5,68	5,51

CuO. Schmelzpunkt ∼ 2300°.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Cu	321	1357	2300	420
O	78	28		710

T	*A.-W.* beob.	*A.-W.* ber.
137	2,80	3,06
235	4,59	4,48
295	5,20	4,97

MgO. Schmelzpunkt ∼ 2800°.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Mg	348	924	2800	605
O	78	28		780

T	*A.-W.* beob.	*A.-W.* ber.
138	2,03	2,33
234	3,90	3,99
298	4,81	4,58

Zum Schluß noch zwei komplizierter zusammengesetzte Verbindungen, Na_2CO_3 und K_2CO_3; auch hier ist die Übereinstimmung befriedigend.

Na_2CO_3.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
Na	182	371	1125	317
C	1940	3600		1090
O	78	28		495

T	*A.-W.* beob.	*A.-W.* ber.	Beobachter
306	4,34	5,05	Kopp
330	4,83	5,19	Regnault

K_2CO_3.

Atom	$\beta\nu$	T_s	T_s'	$\beta\nu'$
K	112	336	1170	209
C	1940	3600		1100
O	78	28		497

T	*A.-W.* beob.	*A.-W.* ber.	Beobachter
305	4,75	5,11	Kopp
334	4,99	5,21	Regnault

Die Zahl der Beispiele ließe sich erheblich vermehren. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten spezifischen Wärmen bestätigt die Richtigkeit der aufgestellten Formel.

Aus dem hohen Schmelzpunkt der meisten Oxyde erklärt es sich auch jetzt sehr einfach, daß die Eigenfrequenz des gebundenen Sauerstoffs trotz des tiefen Schmelzpunktes des Sauerstoffs einen so hohen Wert hat[1]), was schon darin seinen Ausdruck gefunden hat, daß Kopp dem Sauerstoff die Atomwärme 4 zuwies.

3. Noch direkter können wir die Formel prüfen, wenn wir die den berechneten ν'-Werten entsprechenden Wellenlängen mit den von Rubens[2]) mit Hilfe der Reststrahlen gemessenen vergleichen[3]).

Molekül	Atom	T_s'	$\nu' \cdot 10^{-12}$ ber.	λ ber.	λ gef.
KCl . .	*K*	1051	4,07	73,6 μ	70,3 μ
	Cl		5,37	55,9	62
KBr . .	*K*	1020	4,04	74,3	75,6
	Br		3,44	87,2	86,5
KJ . . .	*K*	978	3,93	76,4	96,7
	J		2,88	104	(Mittel)
NaCl . .	*Na*	1083	6,84	43,9	46,9
	Cl		5,5	54,5	53,6
CaF_2 . .	*Ca*	1600	6,05	49,6	31,6
	F		10,2	29,4	24

Die Übereinstimmung ist, mit Ausnahme des Flußspats, recht befriedigend. Beim Flußspat würde die Übereinstimmung bei Anwendung der genaueren Formel, also bei Berücksichtigung der hier besonders großen Volumänderung weit besser; in den anderen Fällen jedoch ist die Übereinstimmung bei Anwendung der genaueren Formel häufig schlechter, was noch der Aufklärung bedarf.

Immerhin können wir nunmehr für Salze, deren Reststrahlen noch nicht gemessen sind, die ungefähre Lage der Reststrahlen berechnen. Wir haben Reststrahlen zu erwarten für *NaBr* in der Gegend von 48 μ und 85 μ, für *NaF* bei 44 μ und 27 μ, für *KF* bei 73 μ und 30 μ, und für *NaJ* bei 48 μ und 106 μ.

4. Aus den gewonnenen Beziehungen ergibt sich nun ohne weiteres eine Anwendung, auf

1) Ruff u. Goecke, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1461, 1911.

1) Vgl. Russell, l. c., S. 64.

2) Rubens und Hollnagel, Berl. Sitzungsber. 1910, S. 52.

3) F. A. Lindemann hat eine ähnliche Berechnung schon ausgeführt (l. c., S. 46), hat aber für die Alkalihaloide eine besondere Konstante eingeführt, die er aus der bekannten Eigenfrequenz von *KCl* bestimmte.

die Lindemann am Schluß seiner Dissertation (S. 50) schon hingewiesen hat: die Berechnung der chemischen Affinität. Auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes können wir die chemische Affinität aus Wärmetönung und spezifischer Wärme berechnen, und zwar ist für feste Körper — und auf diese müssen wir uns hier beschränken —

$$U = U_0 + T\Sigma F(\nu) + \frac{2}{5}\Sigma a T^{5/2},$$

$$A = U_0 - T\Sigma\Phi(\nu) - \frac{4}{15}\Sigma a T^{5/2};$$

hierbei ist

$$F(\nu)^1) = \frac{3}{2} R \left[\frac{\frac{\beta\nu}{T}}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} + \frac{\frac{\beta\nu}{2T}}{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1} \right],$$

$$\Phi(\nu) = \frac{3}{2} R \left[\frac{3}{2} \frac{\beta\nu}{T} - \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right) - \right.$$
$$\left. - \ln\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right) \right].$$

Da uns nun sowohl für freie Elemente als auch für Elemente in Verbindungen die Eigenfrequenzen durch Schmelzpunkt und Dichte gegeben sind, so können wir den Verlauf der chemischen Affinität aus der Wärmetönung des Prozesses, den Schmelzpunkten und Dichten der reagierenden und entstehenden Molekülgattungen berechnen. Das letzte Glied der beiden Gleichungen trägt der Arbeitsleistung bei der Ausdehnung Rechnung. Auch dieses Glied kann, wie Nernst und Lindemann[2]) gezeigt haben, aus dem Schmelzpunkt berechnet werden. Es nimmt meist äußerst geringe Werte an; bei den folgenden Betrachtungen kann es vollends außer acht gelassen werden.

Insbesondere aber können wir häufig unmittelbar aus den Schmelzpunkten der reagierenden und entstehenden Moleküle wichtige qualitative Schlüsse über den Verlauf von A ziehen.

Betrachten wir der Einfachheit wegen als Beispiel die Bildung bezw. Zersetzung einer binären Verbindung

$$a + b = ab + U.$$

Der Verlauf von A und U hängt nur von den Gliedern $\Sigma F(\nu)$ und $\Sigma\Phi(\nu)$ ab; wird $\Sigma F(\nu)$ positiv, so wächst U mit zunehmender Temperatur, während A fällt. In unserem Fall wird

$$\Sigma F(\nu) = F(\nu_a) - F(\nu_a') + F(\nu_b) - F(\nu_b').$$

Liegt nun der Schmelzpunkt der Verbindung höher als der der beiden Komponenten, so wird für beide Atome $\nu' > \nu$, infolgedessen $\Sigma f(\nu)$ und damit $\frac{dU}{dT}$ positiv und $\frac{dA}{dT}$ negativ. Liegt umgekehrt der Schmelzpunkt der Verbindung tiefer als der der beiden Komponenten, so wird $\frac{dU}{dT}$ negativ und somit $\frac{dA}{dT}$ positiv. In beiden Fällen wird die Neigung der Kurven um so größer, je weiter der Schmelzpunkt der Verbindung sich von dem der Komponenten entfernt. — Liegt der Schmelzpunkt der Verbindung zwischen dem der Komponenten, so können wir bei der Kompliziertheit der Funktionen nicht ohne weiteres die Richtung von U und A erkennen. Liegt er nahe dem höheren oder nahe dem tieferen, so gelten die gleichen Schlüsse wie oben; liegt er ziemlich in der Mitte, so können wir nur schließen, daß $\frac{dU}{dT}$ und $\frac{dA}{dT}$ klein, U und A nicht sehr erheblich voneinander verschieden sind. — Allgemein läßt sich sagen:

Die chemische Affinität fällt mit steigender Temperatur, wenn die Summe der Atomschmelzpunkte der entstehenden Moleküle erheblich größer ist als die der reagierenden und umgekehrt.

Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Affinität des Broenstedtelements, dessen stromliefernder Prozeß wiedergegeben wird durch die Reaktionsgleichung

$$\begin{array}{cccccc} Pb & + & 2\,AgCl & = & PbCl_2 & + & 2Ag \\ 600 & & 4\times 760 & & 3\times 771 & & 2\times 1240. \end{array}$$

Unter den einzelnen Atomen sind die Schmelzpunkte in absoluter Zählung angegeben. Die Summe der Schmelzpunkte auf der rechten Seite der Gleichung ist weit größer als auf der linken. Der Verlauf von A und U ist tatsächlich der zu erwartende, wie es das Diagramm in der Abhandlung von A. Magnus[1]) zeigt. A fällt stark mit steigender Temperatur.

Bei dem neuerdings von U. Fischer[2]) behandelten Fall des Jodsilberelements mit der Reaktion und den Schmelzpunkten

$$\begin{array}{ccccc} Ag & + & J & = & AgJ \\ 1240 & & 388 & & 2\times 820 \end{array}$$

liegt der Schmelzpunkt der Verbindung fast genau in der Mitte. In der Tat ist $\frac{dA}{dT}$ relativ klein.

Weit seltener ist der Fall, daß der Schmelzpunkt der Verbindung unterhalb dem der Bestandteile liegt. Ein ausgeprägtes Beispiel hierfür

1) Zur Auswertung dieser Funktionen wurden im hiesigen Institut Tabellen berechnet. Diese sind am Schluß der Monographie von F. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem, Enke 1912, wiedergegeben.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 820, 1911.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 273, 1910.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 1912 (im Druck).

bildet der Schwefelkohlenstoff. Hier muß $\frac{dA}{dT}$ positiv sein und einen hohen Wert haben. Leider kann man die Beobachtungen über die CS_2-Dissoziation[1]) nicht zum Vergleich heranziehen, da sich diese Messungen auf gasförmigen Schwefel und Schwefelkohlenstoff beziehen und uns die zur Umrechnung auf den festen Zustand erforderlichen Daten fehlen.

Gleichzeitig zeigt das Beispiel des Schwefelkohlenstoffs deutlich, daß wir zu den obigen Schlüssen nur bei kondensierten Systemen berechtigt sind. Geht ein Reaktionsbestandteil in den gasförmigen Zustand über, so kann $\frac{dA}{dT}$ sein Vorzeichen ändern, wie dies beim Schwefelkohlenstoff der Fall ist. Bei der Dissoziation des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs in gasförmigen Schwefel und feste Kohle wird $\frac{dA}{dT}$ negativ und $A < U$, während für das kondensierte System U weit größer als A sein muß.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode angegeben, die Eigenfrequenz von Elementen in Verbindungen zu berechnen, indem die Lindemannsche Formel auch auf Verbindungen angewandt wurde.

2. Für die Änderung der Frequenz ergab sich die einfache Annäherungsformel

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}}.$$

3. Mittels dieser Formel wurden für eine größere Zahl von Verbindungen die Eigenfrequenzen berechnet; die sich daraus ergebenden Molekularwärmen stimmen mit den gefundenen gut überein.

4. Die berechneten Eigenfrequenzen stimmen mit den durch Messung der Reststrahlen gefundenen gut überein.

5. Die Berechnung der chemischen Affinität fester Körper nach dem Nernstschen Wärmesatz ist möglich bei Kenntnis der Wärmetönung des Prozesses sowie der Schmelzpunkte und Dichte der beteiligten Moleküle.

6. Aus der Lage des Schmelzpunktes der reagierenden und entstehenden Moleküle läßt sich häufig die Richtung von A und U erkennen.

1) Vergl. F. Koref, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **66**, 73, 1910.

(Eingegangen 2. Februar 1912.)

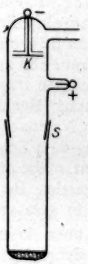
Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen in ultraviolettem Licht, in Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen und Kanalstrahlen[1]).

Von E. Goldstein.

Feste aromatische Verbindungen, die den vom Zeißschen UV-Filter[2]) hindurchgelassenen ultravioletten Strahlen ausgesetzt werden, geben phosphoreszierend das aus breiten Banden bestehende oder kontinuierliche Vorspektrum der Substanz. Durch Kathodenstrahlen wird das aus schmalen Streifen bestehende Hauptspektrum der Substanz hervorgerufen, durch welches die einzelne aromatische Verbindung individuell charakterisiert wird. Wird die Substanz nach der Einwirkung von Kathodenstrahlen durch das ultraviolette Filterlicht bestrahlt, so gibt sie, wie schon früher mitgeteilt[3]), fluoreszierend dann auch in den optischen Strahlen das Hauptspektrum.

1. Zunächst beschreibe ich kurz das dabei befolgte, seinerzeit noch nicht näher beschriebene Verfahren.

Man bringt auf den flachen Boden einer 1,8 cm bis 3 cm weiten Röhre (vergl. die beistehende Figur), deren untere Hälfte zum Zweck



bequemerer Reinigung an die obere nur angeschliffen ist, die gepulverte Versuchssubstanz, kühlt den untersten Teil (zur Herabsetzung der Dampfdichte) durch flüssige Luft[4]) und läßt nach hinreichender Evakuierung die Kathoden-

1) Aus den Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 32, 1912.

2) H. Lehmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1039, 1910; diese Zeitschr. **11**, 1039, 1910.

3) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 378, 1911; diese Zeitschr. **12**, 614, 1911. Wie an dieser Stelle hervorgehoben, nehmen in spektraler Beziehung eine gesonderte Stellung ein die einkernigen aromatischen Aldehyde und Ketone. Von dieser speziellen Gruppe wird auch in der obigen Arbeit abstrahiert.

4) Zweckmäßig wird außerdem ein zwischen Entladungsröhre und Pumpe eingeschaltetes U-Rohr durch flüssige Luft gekühlt, um einer Kondensation von Quecksilberdämpfen an der Versuchssubstanz vorzubeugen.

strahlen der Scheibe K auf das Pulver wirken. Die Menge der Versuchssubstanz kann in den Grenzen der Sichtbarkeit nahezu beliebig klein sein — schon Milligramme können genügen —, natürlich aber wächst die verfügbare Lichtmenge und die Genauigkeit von Ausmessungen des Spektrums mit der Anwendung größerer Mengen. Meistens habe ich Mengen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ g benutzt. Wenn die von den Kathodenstrahlen getroffene Oberfläche an Stelle des zuerst auftretenden Vorspektrums das Hauptspektrum angenommen hat[1]), wird das Pulver durch Beklopfen des Schliffrohres umgerüttelt, und, wenn auch die frische Oberfläche gleichmäßig das Hauptspektrum zeigt, mit dem Umrütteln fortgefahren, bis letzteres keine unveränderte Teilchen mehr an die Oberfläche bringt. Neben der spektroskopischen Beobachtung gibt hierbei in den meisten Fällen die Leuchtfarbe einen hinreichenden Anhalt, da dem Vorspektrum blaues Leuchten der Teilchen, dem Hauptspektrum irgendeine andere Leuchtfarbe entspricht.

Ist die Versuchssubstanz auf diese Weise gleichmäßig verändert, so wird sie aus dem Schliffrohr in ein aus Uviolglas gefertigtes Präparatenröhrchen umgefüllt, dessen Weite je nach der disponibeln Substanzmenge 0,2 bis 1 cm beträgt. Das zugeschmolzene Röhrchen wird durch flüssige Luft in einem aus Uviolglas gefertigten Dewar-Becher gekühlt und den Filterstrahlen ausgesetzt. Der von den Filterstrahlen getroffene Teil der Substanz gibt dann das vorher in den Kathodenstrahlen beobachtete Hauptspektrum. Das letztere kann nun nötigenfalls stundenlang unverändert beobachtet werden, während es im Kathodenlicht selbst meist schon nach kleinen Bruchteilen der Minute stark ermattet.

Der Nutzen der Kühlung bei der Beobachtung der Präparatenröhrchen beruht jetzt zu einem wesentlichen Teil auch darauf, daß im allgemeinen die Spektralstreifen um so schärfer und schmaler erscheinen, je niedriger die Temperatur der bestrahlten Substanz ist[2]). In einzelnen Fällen ist daher die Sonderung nahe benachbarter Streifen der Hauptspektra, also die Detaillierung der letzteren, in den Filterstrahlen noch etwas deutlicher als in den Kathodenstrahlen, weil eben die Kathodenstrahlen die bestrahlte Substanz zugleich etwas erwärmen, während die Erwärmung durch die Filterstrahlen verschwindend gering ist.

2. Die Erscheinung, daß die einmal mit Kathodenstrahlen behandelten Verbindungen nachher an Stelle des Vorspektrums auch in den Filterstrahlen ihr Hauptspektrum zeigen, war ein Beweis dafür, daß der Wechsel der Spektra nicht auf der verschiedenen Natur der beiden Strahlungen beruht, sondern auf einer materiellen Veränderung der Substanz durch die Kathodenstrahlen. Die Frage, ob diese materielle Änderung chemischer oder physikalischer Natur ist, konnte in der früheren Mitteilung[1]) noch nicht mit völliger Sicherheit beantwortet werden. Inzwischen haben sich jedoch Eigenschaften der bestrahlten Verbindungen beobachten lassen, die eine bestimmte Entscheidung ermöglichen. Diese Eigenschaften sollen nunmehr beschrieben werden.

3. Manche Substanzen, welche durch die Behandlung mit Kathodenstrahlen die Eigenschaft erlangt haben, das Hauptspektrum zu emittieren, zeigen diese Eigenschaft mindestens noch mehrere Monate nach der Kathodenbestrahlung in nicht erkennbar verringertem Maße. Dahin gehören z. B. die Cuminsäure (eine Isopropylbenzoesäure), die Orthotoluylsäure, das Azenaphthen, das Paraazetotoluid u. a. Von solchen Körpern besitze ich Präparate, die vor 6 bis 8 Monaten mit Kathodenstrahlen behandelt worden sind, und die in den Filterstrahlen ihr Hauptspektrum noch ebenso hell und detailliert zeigen, wie frisch hergestellte Präparate[2]). Bei vielen anderen Substanzen wiederum ist schon nach wenigen Tagen das Hauptspektrum sehr zurückgetreten oder ganz verschwunden. Dahin gehört z. B. die Phenylessigsäure. Dazwischen liegen Substanzen, welche wochen- oder monatelang wenigstens die hellsten Maxima ihres Hauptspektrums in den Filterstrahlen noch deutlich hervortreten lassen, wenn auch nicht mehr alle Details des Spektrums so gut zu erkennen sind wie im Anfang. Hierher gehört z. B. das Naphthalin.

1) Hauptsächlich und am schnellsten wirkt hierbei das bei geringer Gasdichte in der skizzierten Röhre von der Mitte der Kathodenscheibe K noch ausgehende schmale Bündel sichtbarer Kathodenstrahlen. Eine möglichst gleichmäßige Einwirkung dieses schmalen Bündels auf die ganze Pulveroberfläche erzielt man mittels eines kleinen Magneten, durch den man das Ende des Bündels auf der ganzen Fläche herumführt.

2) Das Verhalten der hier betrachteten organischen Substanzen entspricht in dieser Beziehung der für Uransalze von H. Becquerel (C. R. **144**, 459, 1907) beobachteten Verengerung der Spektralstreifen bei abnehmender Temperatur.

1) E. Goldstein, Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 378, 1911; diese Zeitschr. **12**, 614, 1911.

2) Vermöge dieses Verhaltens konnte Herr Dr. H. Lehmann bei seinem Vortrage vor der Deutschen Naturforscherversammlung (vergl. diese Zeitschr. **13**, 35, 1912) am 26. September 1911 eine Anzahl derartiger Präparate demonstrieren, die ich einige Monate vorher mit Kathodenstrahlen behandelt hatte, und die ihr Hauptspektrum in den Filterstrahlen dann noch hell genug gaben, um es mittels des Lehmannschen Fernspektroskops im ganzen Hörsaal erkennen zu lassen.

In dem Maße, wie allmählich das Hauptspektrum zurücktritt, macht sich dann wieder das Vorspektrum mehr bemerkbar.

— Es sei gestattet, weiterhin besondere Benennungen zu gebrauchen für die verschiedenen Zustände der Substanz bei der Emission des Vorspektrums, des Hauptspektrums und des Lösungsspektrums. Diese Zustände mögen weiterhin bezeichnet werden als der Vorzustand, der Hauptzustand und der Lösungszustand der Substanz.

Durch die Gesamtheit der erwähnten Beobachtungen wird also gezeigt, daß im allgemeinen eine Tendenz zu einem spontanen Rückgang aus dem Hauptzustand in den Vorzustand besteht. Solche spontane Umkehrungen werden häufig beobachtet an physikalischen Allotropien, nur selten bei chemischen Vorgängen. Sie deuten also bereits darauf hin, daß der Unterschied beider Zustände wesentlich physikalischer Natur sein dürfte.

4. Sehr nahe liegt es, die Frage, ob dieser Unterschied ein chemischer oder physikalischer ist, einfach durch die Prüfung etwa veränderter chemischer Reaktionen der Substanz entscheiden zu wollen. Solche Reaktionsänderungen haben sich bisher nicht nachweisen lassen. Doch möchte ich gerade diesem auf den ersten Anblick anscheinend durchgreifenden Argument keinen erheblichen Wert beilegen, weil — wie weiter unten näher erörtert wird — die in diesen Versuchen überhaupt möglicherweise eintretenden Änderungen der Körper stets nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtmasse betreffen. Die veränderte Reaktion dieses Anteils könnte daher wegen seiner Geringfügigkeit sich der Beobachtung entziehen.

Wichtiger ist dagegen wohl die Tatsache, daß eine Substanz, die das Hauptspektrum zeigt, durch einfaches Schmelzen dasselbe regelmäßig verliert und es auch nach dem Erstarren nicht mehr zeigt. Es wird dann wieder das Vorspektrum beobachtet.

Aber selbst sehr viel gelindere Eingriffe zerstören den Hauptzustand der Verbindung.

Sehr viele feste aromatische Körper sind verhältnismäßig leicht flüchtig und lassen sich daher leicht sublimieren. Ihre gewöhnliche Flüchtigkeit kann noch sehr gesteigert werden werden dadurch, daß man sie im Vakuum sublimiert, und daß man denjenigen Teil des Vakuumgefäßes, an welchem die Substanz sich wieder kondensieren soll, stark abkühlt (z. B. durch flüssige Luft). Dann braucht man die zu sublimierende Substanz vielfach gar nicht zu erwärmen, kann also eine im Hauptzustand befindliche Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit umsublimieren. Aber auch hierbei verliert die Substanz regelmäßig das Hauptspektrum bis auf die letzte Spur und geht dann wieder in den Vorzustand zurück.

Hiernach wird die weitere Tatsache kaum noch überraschen, daß auch schon das einfache Lösen und Wiederabdunsten der Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur genügt, um ihnen das Hauptspektrum vollständig zu nehmen, auch wenn man möglichst indifferente Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol, Benzol u. dgl., anwendet, die zugleich sehr schnell verdunsten und die Substanz ganz trocken zurücklassen. Die gesamte Prozedur kann, wenn man z. B. in Benzol löst und einen in die Lösung getauchten Streifen Filtrierpapier an der Luft trocknen läßt, auf einen kleinen Bruchteil der Minute zusammengedrängt werden.

Man wird nach dem Voraufgehenden einen chemischen Unterschied zwischen Hauptzustand und Vorzustand kaum noch anzunehmen geneigt sein. Doch wäre auch hier gegen die Beweiskraft der Versuche immerhin noch ein Einwand möglich. Bei dem geringen Durchdringungsvermögen der hier benutzten Kathodenstrahlen wird durch sie an jedem einzelnen Pulverkörnchen meist nur eine Oberflächenschicht affiziert werden, so daß die schließlich im Hauptzustand befindliche Menge der Versuchsmasse nur einen kleinen Teil der Gesamtmasse zu bilden brauchte. Wird die Substanz nun umkristallisiert oder umsublimiert, so wird ein großer Teil der modifizierten, vorher an der Oberfläche befindlichen Moleküle sich nachher in ihrem Inneren befinden. Die meist nicht klar durchsichtigen, sondern weißen, d. h. aus total reflektierenden Teilchen bestehenden Körner aber lassen die Filterstrahlen nicht tief eindringen, und so könnte der überwiegende Teil der nach dem Umkristallisieren leuchtenden Masse jetzt wieder aus nicht modifizierten Molekülen bestehen.

5. Man kann den aromatischen Verbindungen aber auch ohne Zuhilfenahme der Kathodenstrahlen (zugleich auch im lufterfüllten Raume und bei gewöhnlicher Temperatur) die Fähigkeit erteilen, in den Filterstrahlen ihr Hauptspektrum zu zeigen. Denn es zeigt sich, wie zu erwarten, daß zur Hervorrufung des Hauptzustandes auch Radiumstrahlen an Stelle der Kathodenstrahlen treten können. Nur tritt eine erhebliche Wirkung dann nicht so rapide ein, wie bei Benutzung von Kathodenstrahlen, und man muß sich bei der Kleinheit verfügbarer Radiummengen auch mit kleineren Versuchsmengen aromatischer Substanzen begnügen. Man legt auf das Fenster einer Radiumkapsel die

Versuchssubstanz, die wieder mit einem leichten Schutzplättchen bedeckt wird. Bei flüchtigeren Substanzen ist noch eine das Ganze bedeckende Kappe zweckmäßig[1]).

Auf einer Kapsel von $7^3/_4$ mg Reingehalt an Radiumbromid war bei manchen Substanzen die Wirkung schon nach 2 bis 3 Stunden eine sehr deutliche: die Leuchtfarbe des wieder den Filterstrahlen ausgesetzten Präparates zeigt sich geändert, und die hellsten Maxima des Hauptspektrums sind deutlich erkennbar. Da das Radium hier durch eine feste Zwischenwand wirkt, so handelt es sich um eine Wirkung seiner β-Strahlen. Analog wirken die β-Strahlen des Mesothoriums. Herr Prof. Otto Hahn und Fräulein Dr. Meitner hatten die Güte, für mich mehrtägige Bestrahlungen mittels 30 bis 80 mg Mesothorium auszuführen an Azenaphthen, Cuminsäure, Durol, Naphthalin, Orthotoluylsäure und Paraazetotoluid. Die Einwirkung ergab in allen diesen Fällen Präparate, welche das Hauptspektrum der Substanz in prächtiger Helligkeit und feiner Detaillierung zeigen (Zur Beobachtung müssen die wieder in das Filterlicht gebrachten Substanzen durch flüssige Luft gekühlt werden; bei gewöhnlicher Temperatur sind, wie schon erwähnt, die Streifen breiter und an den Rändern verwaschen.)

Bei diesen mittels durchdringender β-Strahlen erzeugten Präparaten darf man annehmen, daß die modifizierten Teilchen in der ganzen Dicke der bestrahlten Körner oder Kristalle wesentlich gleichmäßig verteilt sind. Bei einem bloßen Umkristallisieren wird also vorher und nachher eine gleichartige Verteilung der modifizierten Teilchen statthaben. Wenn auch dann das Hauptspektrum verschwindet, so ist die Annahme unabweisbar, daß ihm keine chemische, sondern nur eine physikalische Änderung zugrunde liegt. In der Tat wird nun auch bei den durch Radium bezw. Mesothorium bestrahlten Substanzen das Hauptspektrum durch einfaches Lösen und Wiederabdampfen vollständig beseitigt. Der Versuch wurde unter anderen angestellt mit lange bestrahlten Präparaten von Azenaphthen, Durol, Naphthalin, Orthotoluylsäure. Die Bestrahlung unter 80 mg Mesothorium erstreckte sich dabei von 3 bis zu 12 Tagen. Von mir selbst wurden mit gleichem Ergebnis zahlreiche andere Präparate bestrahlt, teils unter $7^1/_2$ mg Mesothorium, die Herr Prof. Hahn mir freundlichst geliehen hatte, teils unter einigen Radiumpräparaten, die ich selbst besitze, und deren stärkstes das oben erwähnte Präparat mit $7^3/_4$ mg Reingehalt ist. Bei diesen letzteren Präparaten wurden die Bestrahlungen bis zu vier Wochen fortgesetzt. —

Die Beweiskraft der Versuche beruht hier darauf, daß durch die ganze Masse der Versuchssubstanz hindurch modifizierte Teilchen in gleichmäßiger Verteilung erzeugt werden, und ist unabhängig davon, ob von dieser Änderung die Gesamtmasse selbst betroffen wird. Daß letzteres der Fall ist, ist dabei nicht wahrscheinlich. Vielmehr scheint ein Gleichgewichtszustand zwischen einem modifizierten und einem nichtmodifizierten Anteil einzutreten, welcher neben der Dauer der Bestrahlung von der Stärke des benutzten radioaktiven Präparates abhängt. Vielleicht hat man sich vorzustellen, daß die einwirkende Energie einen gewissen Widerstand in den beeinflußten Teilchen zu überwinden habe, der die Teilchen in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen strebt. Schließlich werden in der Zeiteinheit sich ebenso viele Teilchen zurückbilden, wie neue erzeugt werden. Eine derartige Auffassung wird nahegelegt durch Beobachtungen, die man an durchsichtigen anorganischen Substanzen, wie Steinsalz und Sylvin, machen kann, bei welchen man durch langdauernde Einwirkung von Radiumstrahlen mehr oder weniger kräftige Färbungen (Nachfarben) in der ganzen Dicke der Salzplatten hervorrufen kann. Bei beliebig langer (z. B. mehrere Monate hindurch fortgesetzter) Einwirkung mäßig starker Radiumpräparate bleibt die Sättigung der erzielten Färbung stets unter derjenigen Farbstärke, welche noch stärkere Präparate erzeugen, — ein Beweis, daß die Strahlen der schwächeren Präparate, obwohl sie die ganze Masse durchdringen, doch nicht die ganze Masse modifizieren.

Beiläufig sei bemerkt, daß auch durch die Einwirkung des Aktiniums die Hauptspektra hervorgerufen werden können. Der Gefälligkeit von Herrn Prof. Giesel (Braunschweig) verdanke ich ein Quantum seines stark aktiniumhaltigen „Emanationskörpers". Wenn man einige Partikel dieser Substanz mit geeigneten aromatischen Verbindungen mengt und das Gemenge in einem Uviolröhrchen aufbewahrt, das man von Zeit zu Zeit in den Filterstrahlen (unter Kühlung) beobachtet, so nimmt man schon einige Stunden nach dem Einbringen des Aktiniums die hellsten Maxima der betreffenden Hauptspektra wahr, und mit der Zeit steigert sich dann die Helligkeit dieser Spektra mehr und mehr bis zu einer gewissen Grenze.

6. Der Vollständigkeit halber erwähne ich noch das Verhalten der aromatischen Substanzen in den Kanalstrahlen. Die Kanal-

1) Wenn dünner Glimmer zu den Schutzplatten verwendet wird, so kann man auch zwei oder drei übereinander geschichtete Substanzen gleichzeitig bestrahlen.

strahlen rufen an denjenigen aromatischen Verbindungen, welche durch Kathodenstrahlen oder β-Strahlen in den Hauptzustand versetzt werden, ebenfalls das Hauptspektrum hervor, dergestalt, daß das letztere sowohl während der Einwirkung der Kanalstrahlen selbst, als auch nachträglich, wenn man die Substanz später in die Filterstrahlen bringt, wahrgenommen werden kann. Während der Einwirkung der Kanalstrahlen zeigte sich dabei für sämtliche untersuchten Verbindungen: das Leuchten der bestrahlten Substanz ermattet sehr rasch und sinkt bis zu sehr geringen Intensitäten oder wird überhaupt unwahrnehmbar. Ist das Leuchten der bestrahlten Oberfläche auf ein Minimum gesunken, so kann man durch Umrütteln neue Teilchen der Substanz an die Oberfläche bringen. Die neuen Teilchen leuchten dann für sehr kurze Zeit wieder hell. Hat wiederholtes Umrütteln sukzessiv alle Partikeln an die Oberfläche gebracht, so ist bei weiter fortgesetztem Schütteln helles Leuchten nicht mehr zu erregen. Die Teilchen gewinnen also ihre Leuchtfähigkeit in der Zeit, in welcher sie unter der Oberfläche der Bestrahlung entzogen sind, nicht wieder. Dies findet auch nicht statt, wenn man die Bestrahlung überhaupt für längere Zeit unterbricht, gleichviel, ob die Röhre sich dabei im Dunkeln oder im Tageslicht befindet. Das Ermatten des Leuchtens ist vielfach schon in den ersten Sekunden sehr beträchtlich und pflegt die Intensität innerhalb einer Minute auf sehr kleine Bruchteile des Anfangswertes oder bis zum überhaupt Unmerklichen herabzusetzen.

Die Erscheinung erinnert an die Beobachtungen von Arnold[1]) und von G. C. Schmidt[2]) über das Leuchten verschiedener anorganischer Substanzen (Salze) in den Kanalstrahlen, wobei sich ebenfalls rasches Herabgehen des anfänglichen Leuchtens zeigte. Herr G. C. Schmidt hat (l. c.) die Erscheinung der Leuchtdepression auch zu erklären gesucht und die Hypothese aufgestellt, daß das Nachlassen des Leuchtens auf chemischer Zersetzung beruhe.

Diese Erklärung ist mir wenig wahrscheinlich. Denn zunächst tritt die rapide Leuchtdepression auch auf bei Substanzen, bei denen chemische Umsetzungen nicht anzunehmen sind. Ich brachte in die Kanalstrahlen 0,5 g feingepulverten Diamant („Diamantpuder"), der mir von der Firma C. Siegele (Berlin) in sehr freundlichem Entgegenkommen überlassen wurde. Dieser Diamantstaub leuchtete in den Kanalstrahlen schön vergißmeinnichtblau; schon innerhalb zweier Sekunden ist aber das Leuchten sehr viel schwächer geworden, und in weniger als einer Minute wird es unwahrnehmbar. Die Erscheinung verläuft nicht erkennbar verschieden, je nachdem der Diamantstaub bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Kühlung durch flüssige Luft untersucht wurde. Insbesondere zeigte die vorliegende Substanz bei keiner Temperatur ein Nachleuchten, was im Verein mit der blauen Farbe des Lichtes für die Abwesenheit von (zersetzungsfähigen) Verunreinigungen spricht. — Eine Erholung der Leuchtfähigkeit war auch nach langen Entladungspausen nicht zu bemerken. In den Kathodenstrahlen war eine Verminderung der Leuchtfähigkeit des Diamanten nicht zu konstatieren. Denn die Substanz leuchtet zwar in der Mitte, wo die Strahlung am konzentriertesten auftritt, weniger stark, nachdem sie von den Kathodenstrahlen eine Zeitlang erregt worden ist. Unterbricht man aber die Bestrahlung für kurze Zeit, so daß die Substanz sich wieder abkühlen kann, so leuchtet sie dann bei neuer Bestrahlung auch in der Mitte so hell wie zuvor.

Ist der Diamantstaub in den Kanalstrahlen lichtlos geworden, so leuchtet er nachher, von Kathodenstrahlen getroffen, in den letzteren wieder hell (auch wenn der erregende Strom des Induktoriums viel schwächer ist als bei der Anwendung von Kanalstrahlen). Abermaliges Auftreffen von Kanalstrahlen findet die Substanz dann wieder lichtlos und so fort. — Wäre der Körper seiner Leuchtfähigkeit in den Kanalstrahlen durch eine chemische Veränderung beraubt, so würde er dann wohl auch in den Kathodenstrahlen lichtlos bleiben oder wenigstens nicht mehr hell leuchten können[1]).

Deutlicher noch sprechen, wie mir scheint, die Erscheinungen an den aromatischen Verbindungen selbst. Die Orthotoluylsäure z. B. gibt, wie erwähnt, in den Kanalstrahlen dasselbe Hauptspektrum wie in den Kathodenstrahlen. Würde das Ermatten und schließliche Verschwinden dieses Spektrums in den Kanal-

1) W. Arnold, Wied. Ann. **61**, 313, 1897.
2) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 703, 1902.

1) Ähnlich verhält sich Glas, und zwar in gepulvertem wie in kompaktem Zustande. Das anfänglich helle, gelbgrüne Leuchten zerriebenen Thüringer Hohlglases in den Kanalstrahlen wird, auch bei der Temperatur der flüssigen Luft, sukzessiv matter, bis zu einem gewissen Grenzwerte. Bedeckt man den Boden einer frischen Kanalstrahlenröhre zunächst mit irgendeinem Salzpulver, läßt die Kanalstrahlen bei geringer Gasdichte eine Zeitlang wirken und legt (durch rasches Neigen der Röhre) dann plötzlich den Boden frei, so leuchtet die bedeckt gewesene Fläche etwa eine Sekunde lang mit kräftigem grünem Licht, dann aber erlischt das helle Leuchten für immer. In der Tat ist ja bekannt, daß die Glaswand von Entladungsröhren in den Kanalstrahlen nur ganz matt fluoresziert: ihr anfängliches helles Leuchten wird schon bei der ersten Erprobung der Röhre zerstört, und auch jahrelange Pausen bis zu neuer Inanspruchnahme der Röhre stellen die Leuchtfähigkeit des ersten Augenblicks nicht wieder her.

strahlen auf einer chemischen Veränderung beruhen, so würden die hypothetischen neuen Verbindungen, wenn man nun wieder die Kathodenstrahlen wirken läßt, ebenfalls kein Leuchten oder ein neues Spektrum zeigen. Es tritt aber lediglich das unveränderte Hauptspektrum der Orthotoluylsäure auf. Ein Anzeichen für eine eingetretene chemische Veränderung liegt also nicht vor. —

Auch die vorstehende Arbeit ist durch Mittel gefördert worden, die mir aus der Jagor-Stiftung bewilligt worden waren.

(Eingegangen 17. Januar 1912.)

Die von den aktiven Niederschlägen des Thoriums und des Aktiniums ausgesandten α-Teilchen [1].

(The α-Particles emitted by the Active Deposits of Thorium and Actinium.)

Von E. Marsden und T. Barratt.

Die vorliegende Arbeit behandelt hauptsächlich die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die Aussendung von α-Teilchen seitens der aktiven Niederschläge des Thoriums und des Aktiniums. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung wird man jedoch im letzten Teile der Arbeit finden. Dort wird dargetan werden, daß die Anzahl der α-Teilchen, die seitens des Thoriums C_1 und des Thoriums C_2 ausgesandt werden, wenn der aktive Niederschlag im Gleichgewicht ist, nicht dieselbe ist. Damit ist erwiesen, daß diese Produkte nicht unmittelbar genetisch miteinander verbunden sind. Wir werden durchweg die von Rutherford und Geiger [2]) vorgeschlagene Nomenklatur der verschiedenen Produkte annehmen.

Die Arbeit läßt sich zweckmäßig folgendermaßen einteilen:

1. Diskussion der Wahrscheinlichkeitsgesetze in ihrer Anwendung auf die Aussendung von α-Teilchen;
2. Versuche mit dem aktiven Niederschlag von Aktinium;
3. Versuche mit dem aktiven Niederschlag von Thorium.

1. Diskussion der Wahrscheinlichkeitsgesetze in ihrer Anwendung auf die Aussendung von α-Teilchen.

In einer früheren Arbeit [3]) haben wir gezeigt, daß, wenn man α-Teilchen auf einem Zinksulfidschirm bei einer mittleren Geschwindigkeit von μ in der Sekunde zählt, daß dann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines zeitlichen Zwischenraums, dessen Länge zwischen t und $t + \delta t$ liegt, $\mu e^{-\mu t} \delta t$ ist. Dieses Gesetz der Zwischenräume läßt sich auf alle Versuche anwenden, bei denen man α-Teilchen zählt, um einige Hinweise für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu geben. Wenn man beispielsweise α-Teilchen von kurzer Reichweite zählt, so sind die Szintillationen so schwach, daß sie häufig übersehen werden, wenn der Beobachter nicht geübt ist, und zwar versagt das Auge im allgemeinen nicht nur bei der Wahrnehmung einer einzelnen hier und da auftretenden Szintillation, sondern häufig bei der Wahrnehmung einer ganzen Gruppe aufeinanderfolgender Szintillationen. Eine Analyse der Zwischenräume zwischen den aufeinanderfolgenden Aufzeichnungen der Szintillationen würde derartige Fehler aufdecken und einen Begriff von der erforderlichen Korrektion geben. Andererseits hat Frau Curie [1]) nachgewiesen, daß bei der Zählung von α-Teilchen nach der elektrischen Methode die Dämpfung der Elektrometernadel und die Wirkung des Bronsonwiderstandes im allgemeinen derartig sind, daß zwei α-Teilchen, die in ein kleines Intervall fallen, kaum getrennte Wirkungen ergeben würden, und aus einer Prüfung der von Rutherford und Geiger [2]) mitgeteilten Zahlen geht hervor, daß die Größe der Ausschläge nicht immer zuverlässige Angaben darüber macht, ob ein α-Teilchen in die Ionisierungskammer eingetreten ist, oder zwei. Bei den Versuchen von Rutherford und Geiger war die Schnelligkeit, mit der die α-Teilchen gezählt wurden, sehr klein (3,5 in der Minute), und unter der Annahme, daß Intervalle von $^1/_4$ Sekunde nicht erkannt werden würden, würde die Korrektion 1,4 v. H. betragen. Die Gestalt der Kurve für die Intervalle, die sie in ihrer Arbeit mitgeteilt haben, wo zu wenig kleine Intervalle vorkommen, beruht auf dieser Ursache.

Die oben angegebene Formel ist anfänglich auf Grund der Annahme abgeleitet worden, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Schwankung innerhalb eines beliebigen kleinen Zeitintervalls δt $\mu \delta t$ ist, und sie ist daher analog der Abgeleiteten des Exponentialgesetzes für das Abklingen beim radioaktiven Zerfall. Der einzige Unterschied besteht in der genauen Bedeutung von μ in den beiden Fällen. Wenn nun in unserer α-Strahlenquelle ein Produkt von sehr kurzer Lebensdauer vorhanden ist, so wird dieses dadurch sich zu erkennen geben, daß zu viele kleine Intervalle vorhanden sind. Wir können daher hoffen, durch Beobachtung der

1) Vorgetragen in der Sitzung der Phys. Soc. London am 24. November 1911.
2) Phil. Mag. (6) **22**, 621, 1911.
3) Proc. Phys. Soc. **23**, 367, 1911.

1) Le Radium **8**, 354, 1911.
2) Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908.

Intervalle zwischen den aufeinanderfolgenden α-Teilchen das Vorhandensein solcher Produkte zu bestimmen. Bei den Versuchen von Geiger und Marsden[1]) wurde beispielsweise ein nach der Thoriumemanation stehendes Produkt mit einer mittleren Lebensdauer von $^1/_5$ Sekunde entdeckt, während unsere eigenen Versuche[2]) an Uranium und Polonium zeigten, daß in diesen Substanzen keine kurzlebigen Produkte vorhanden waren.

2. Versuche mit dem aktiven Niederschlag von Aktinium.

Der aktive Niederschlag von Aktinium besteht bekanntlich aus drei aufeinanderfolgenden Produkten: Aktinium B (β-Strahlen), Aktinium C (α-Strahlen) und Aktinium D (β-Strahlen). Die Versuche von Geiger und Marsden[3]) mit dem Doppelschirm wiesen jedoch auf gewisse Unregelmäßigkeiten in der Aussendung der α-Teilchen hin, insofern als 10 v. H. anscheinend paarweise ausgesandt wurden. Unregelmäßigkeiten, die auf die Anwesenheit eines kurzlebigen Produktes (nicht Aktinium A) hinwiesen, ergaben sich auch bei den Versuchen von Fräulein Blanquies[4]). Andererseits gelang es Moseley und Fajans[5]) nach einer besonderen Methode nicht, irgendein derartiges Produkt zu erkennen. Die Frage nach dem Vorhandensein eines solchen Produktes ist sehr interessant, denn es würde auf einen seitlichen Zerfall hindeuten, wie ihn Hahn und Meitner[6]) beim Radium C und Antonoff[7]) beim Uranium gefunden haben. Wir haben deshalb die Versuche von Geiger und Marsden wiederholt, um zu ermitteln, ob die große Anzahl zusammenhängender Teilchen durch die Wahrscheinlichkeit erklärt wird, die, wie wir gezeigt haben, eine Zahl kleiner Intervalle ergibt, die auf den ersten Blick unerwartet groß erscheint. Der benutzte Apparat ist derselbe wie der bei den oben genannten Versuchen angewandte. Der Bequemlichkeit halber ist er in Fig. 1 dargestellt.

Zwei Mikroskope, M_1 und M_2, werden auf genau gegenüberliegende Flächenstücke zweier Zinksulfidschirme, S_2 und S_1, eingestellt. Aluminiumfolien sind so zwischen die Schirme gelegt, daß die Emanation von der Aktiniumquelle A zwischen ihnen hindurch diffundieren kann. Gleichzeitig verhindern sie dabei, daß beispielsweise der Schirm S_2 durch das Mikroskop M_2 zu sehen ist. Die Emanationsquelle

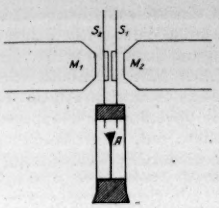


Fig. 1.

wurde an ihren Platz gebracht und dort 36 Minuten lang belassen, so daß der aktive Niederschlag zwischen S_1 und S_2 seinen halben Gleichgewichtswert erreichte. Dann wurde die Strahlungsquelle entfernt. Nachdem wir die Emanation etwa 25 Sekunden lang hatten abklingen lassen, beobachteten beide Beobachter die Szintillationen und verzeichneten ihre Beobachtungen auf einem laufenden Chronographenstreifen bis nach Ablauf von fünf Minuten. Dann wurde die Strahlungsquelle A wieder für fünf Minuten eingeschaltet und die Beobachtungen wiederholt, bis eine genügende Zahl von Szintillationen verzeichnet worden war. Die Ergebnisse mehrerer Versuche sind in Tabelle I angegeben; dort sind in der letzten Spalte die Summen sämtlicher Beobachtungen angeordnet. Die mitgeteilten Werte sind nach der Formel

$$N\mu\int_{t_1}^{t_2} e^{-\mu t}dt = N(e^{-\mu t_1} - e^{-\mu t_2})$$

erhalten worden.

Tabelle I.

Dauer des Intervalls zwischen aufeinanderfolgenden Szintillationen in Sekunden	Anzahl der Intervalle					
	Versuch V		Versuch IX		Gesamtzahl aus allen Versuchen	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0,0 bis 0.5	51	49.3	9	7,6	219	207,3
0,5 „ 1,0	46	44,2	7	7,5	200	189,6
1,0 „ 2,0	77	76,8	17	14,3	340	332,4
2,0 „ 3,0	74	62,5	19	13,4	285	278,0
3,0 „ 4,0	43	51,4	15	12,7	220	232,9
4,0 „ 5,0	37	41,6	8	11,9	184	193,9
5,0 „ 7,0	59	62,4	23	21,7	290	301,7
7,0 „ 10,0	44	56,8	24	27,9	279	296,5
10,0 „ 15,0	61	43,7	29	36,5	263	262,4
15,0 „ 20,0	14	16,1	26	26,8	128	122,4
20,0 „ 30,0	6	7,8	32	34,3	97	93.4
30,0 „ ∞	2	1,2	46	40,4	70	64,5
μ =	0,201		0,061		Mittelwert: 0,149	

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ist im ganzen gut, obwohl für Intervalle bis zu drei Sekunden

1) Diese Zeitschr. **11**, 7, 1910.
2) a. a. O.
3) a. a. O.
4) Le Radium **6**, 230, 1909.
5) Phil. Mag. (6) **22**, 629, Okt. 1911.
6) Diese Zeitschr. **10**, 697, 1909.
7) Phil. Mag. (6) **22**, 419, 1911.

aufwärts die beobachteten Zahlen etwas zu groß sind[1]). Wenn dieser Effekt ein wirklicher ist, haben wir für ihn keine sichere Erklärung; aber der Überschuß entspricht nur etwa 1 v. H. der gesamten Zahl der Szintillationen, ein Zeichen dafür, daß, falls ein Produkt mit einer Periode von ungefähr einer Sekunde vorhanden ist, es ein seitliches sein muß und nur aus etwa 1 v. H. der Hauptstammlinie bestehen kann. Es ist interessant zu bemerken, daß, wenn wir für ein solches hypothetisches Produkt eine Periode von einer Sekunde annehmen, seine Reichweite nach der von Geiger und Nuttall[2]) angegebenen empirischen Formel nur 4 mm größer sein würde als die des Aktinium C, und unter solchen Umständen würde es sehr schwer zu entdecken sein. Die Versuche über diesen Punkt sind indessen noch im Gange.

Wir folgern also, daß die 10 v. H. zusammenhängenden Teilchen, die in den oben erwähnten Versuchen von Geiger und Marsden gefunden worden sind, auf Wahrscheinlichkeit beruhen, und daß keine sicheren Beweise für das Vorhandensein eines kurzlebigen Produktes aus ihnen gewonnen werden können.

3. Versuche mit dem aktiven Niederschlag von Thorium.

In der Thoriumfamilie sind nach der Emanation bekanntlich drei α-Strahlenprodukte vorhanden. Das erste, Thorium A, ist durch die Doppelschirmversuche von Geiger und Marsden aufgedeckt worden und hat eine Periode von nur 0,14 Sekunden, so daß es praktisch die Emanation begleitet. Die anderen α-Strahlenprodukte sind hauptsächlich von Hahn untersucht worden, der indessen nicht imstande war, sie durch Rückstoß oder durch chemische Methoden zu trennen. Sie werden nur durch ihre verschiedenen Reichweiten erkannt, für die Hahn die Werte 5,0 cm und 8,6 cm fand. Hahn erklärte seine Ergebnisse durch die Annahme, daß die Produkte genetisch auseinander abgeleitet seien, und daß das zweite eine äußerst kurze Periode habe.

Bei einigen Vorversuchen fanden Geiger und Marsden[1]), daß die Anzahl der Szintillationspaare bei Verwendung einer Doppelschirmanordnung kleiner und von anderer Größenordnung ist als die mit Thorium- und Aktiniumemanation erhaltene Zahl. Frühere Versuche hatten auch dargetan, daß Thoriumemanation $+A$ doppelt so viele α-Teilchen liefert wie der aktive Niederschlag. Auf Grund dieser Ergebnisse haben Rutherford und Geiger[2]) angenommen, daß die im aktiven Thoriumniederschlag auftretenden Veränderungen unregelmäßig seien, und sie haben nachfolgendes Zerfallschema aufgestellt:

$$\begin{array}{lccccccc} \text{Produkt:} & ThEm & \rightarrow & ThA & \rightarrow & ThB & \rightarrow & ThC \rightarrow \cdots \rightarrow ThD \\ \text{Strahlung:} & \alpha & & \alpha & & \beta & \alpha\,(5{,}0\text{ u. }8{,}6) & \beta \end{array}$$

(ThC: $C_1 + C_2$)

Unter der Annahme, daß für jedes von der Thoriumemanation und von Thorium A abgegebene α-Teilchen Thorium C_1 und Thorium C_2 zusammen ein α-Teilchen abgeben, erklärt dieses Schema alle oben erwähnten beobachteten Tatsachen. Indessen ist Fräulein Leslie[3]) durch Vergleichung der Zahlen der von Radiothorium und der von Thoriumemanation ausgehenden α-Teilchen zu dem Schlusse gelangt, daß letzteres $(+A)$ vier α-Teilchen abgibt; in diesem Falle braucht man keine Unregelmäßigkeiten von der Art seitlichen Zerfalls anzunehmen. Um über diese interessante Frage Licht zu verbreiten, haben wir deshalb Doppelschirmversuche an aktivem Thoriumniederschlag angestellt und auch durch Zählen der Anzahl der α-Teilchen in verschiedener Entfernung von einer Quelle aktiven Thoriumniederschlags die relative Zahl der von Thorium C_1 und Thorium C_2 ausgesandten α-Teilchen bestimmt. Der bei diesem letzteren Versuch benutzte Apparat ist in Fig. 2 dargestellt.

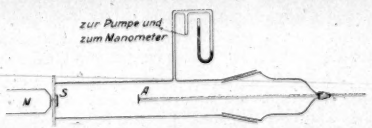


Fig. 2.

Eine Platte A wurde durch Exposition in der von einem Mesothoriumpräparat[3]) kommenden Emanation aktiviert und in einer Entfernung von mehr als 8,6 cm von dem Zinksulfidschirm S aufgestellt, der an das Ende einer weiten Röhre angekittet war. Die Szintillationen wurden auf dem Schirm bei verschiedenen Drucken der

1) Die Frage nach der Wahrscheinlichkeitsdifferenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werten wird in einer späteren Arbeit untersucht werden.
2) Phil. Mag. (6) **22**, 613, 1911.
3) Le Radium **8**, 356, 1911.

1) Siehe Rutherford u. Geiger, Phil. Mag. (6) **22**, 621, 1911.
2) Rutherford u. Geiger, a. a. O.
3) Wir sind Herrn F. H. Glew für die freundliche Herleihung dieses Präparates zu großem Dank verpflichtet.

Luft in der Röhre gezählt, und so wurde eine Kurve gewonnen, welche die Anzahl der α-Teilchen zeigt, die verschiedenen „Reichweiten" von der Strahlungsquelle entsprechen. Diese letzteren wurden erhalten durch Multiplikation der Entfernung zwischen S und A mit der Anzahl der Zentimeter Druck in der Röhre und Division durch 76. Dabei wurde auch eine Korrektion für die Temperatur vorgenommen, um die Beobachtungen auf 15° C zu reduzieren. Die Ergebnisse eines besonderen Versuches sind in Fig. 3 dargestellt.

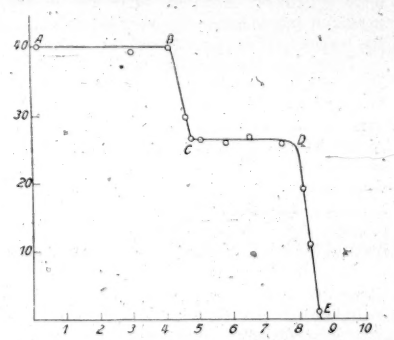


Fig. 3.

In der Figur entspricht der Teil AB den von Thorium C_1 sowie von Thorium C_2 kommenden α-Strahlen. Der Teil BC zeigt, daß die von Thorium C_1 kommenden α-Strahlen an Zahl allmählich abnehmen, und zwar bezeichnet C das Ende der Reichweite. Der Teil CDE entspricht den von Thorium C_2 allein kommenden α-Strahlen. Die Kurve ist den von Geiger[1]) für Aktinium usw. angegebenen ähnlich. Man wird finden: **1.** die Reichweiten von Thorium C_1 und Thorium C_2 sind 4,8 cm bezw. 8,6 cm; **2.** die Ordinaten des Kurvenstückes CD sind größer als die Hälfte der Ordinaten, die AB entsprechen, ein Zeichen dafür, daß Thorium C_2 mehr als halb so viel α-Teilchen abgibt wie Thorium C_1 + Thorium C_2. Das unter Berücksichtigung der Gewichte gebildete Mittel aus zwölf verschiedenen Versuchen, bei denen das gefundene Verhältnis zwischen 0,60 und 0,70 schwankte, ist

$$\frac{\text{Anzahl d. } \alpha\text{-Teilchen von Th. } C_2}{\text{Anzahl d. } \alpha\text{-Teilchen v. Th. } C_1 + \text{der Anzahl jener v. Th. } C_2} = 0{,}646\,,$$

d. h. Thorium C_2 gibt 1,83 mal so viele α-Teilchen ab wie Thorium C_1.

Dieses Verhältnis beruht nicht auf einer Beimengung von Radium C zu dem aktiven Niederschlag des Thoriums, wie man vielleicht erwarten könnte, da Mesothoriumpräparate allgemein einen großen Prozentsatz Radium enthalten. Die Beobachtungen des Verhältnisses wurden in mehreren Fällen 30 Stunden lang nach dem Herausnehmen der aktiven Platte aus dem Mesothorium gemacht, und trotzdem der aktive Niederschlag genau mit einer Periode von 10,6 Stunden abklang, war das Verhältnis unverändert, ein Zeichen dafür, daß das Abklingen von Thorium C_1 wie von Thorium C_2 von dem des Thorium B bestimmt wird. Andererseits war bei einer kurzen Exposition das Verhältnis innerhalb der Versuchsfehlergrenzen von der Aktivitätszunahme des aktiven Niederschlages unabhängig.

Wir wollen eine ausführliche Behandlung der aus den vorstehenden Versuchen abzuleitenden Folgerungen verschieben, bis wir die Zahlen, die sich auf die Doppelschirmversuche beziehen, betrachtet haben. Diese Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie die mit dem Aktinium, nur daß statt des Aktiniumpräparates Mesothorium angewandt wurde, während in einigen Fällen der aktive Niederschlag zunächst auf eine Aluminiumfolie niedergeschlagen wurde, die dann zwischen zwei anderen Aluminiumfolien zwischen die Schirme gebracht wurde. Bei den Versuchen wurde allgemein zwei Stunden lang gezählt; der Abfall des aktiven Niederschlags in dieser Zeit ist nämlich so groß, daß die berechneten Werte der einzelnen Intervalle um etwas weniger als 1 v. H. durch den Umstand beeinflußt werden, daß die Strahlungsquelle nicht konstant und demzufolge μ variabel war. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben. Die Spalten in dieser Tabelle haben dieselbe Bedeutung wie die in Tabelle I. Die beiden letzten Spalten beziehen sich auf einen Versuch, bei dem die aktive Strahlungsquelle Thoriumemanation plus ungefähr 20 v. H. seiner Gleichgewichtsmenge aktiven Niederschlags war. Die berechneten Werte wurden in diesem Falle aus der oben angegebenen Formel unter der weiteren Annahme gewonnen, daß 59 v. H. der Szintillationen derart sind, daß die Hälfte von ihnen von α-Teilchen von Emanationsatomen erzeugt wird und die andere Hälfte von dem Thorium A, das durch den Zerfall dieser Emanationsatome entsteht;

1) Phil. Mag. (6) **22**, 201, 1911.

Tabelle II.

Dauer der Intervalle zwischen aufeinanderfolgenden Szintillationen in Sekunden	Anzahl der Intervalle							
	Versuch VII Aktiver Niederschlag durch Diffusion von Emanation gewonnen		Versuch VIII Aktiver Niederschlag auf besonderer Aluminiumfolie		Gesamtzahl Aktiver Niederschlag		Thorium-emanation	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0,0 bis 0,5	91	68,5	101	109,1	353	314,2	438	435,0
0,5 „ 1,0	55	60,3	98	93,5	311	278,9	178	179,0
1,0 „ 2,0	92	99,0	159	149,0	438	466,2	212	203,2
2,0 „ 3,0	63	76,5	114	109,5	354	362,8	96	107,5
3,0 „ 4,0	59	59,0	74	80,4	250	289,4	55	56,6
4,0 „ 5,0	44	45,5	48	59,4	214	228,3	27	30,2
5,0 „ 7,0	57	61,7	75	75,8	323	327,6	26	24,7
7,0 „ 10,0	57	49,1	59	53,6	295	290,1	12	8,3
10,0 „ 15,0	26	30,3	32	28,0	226	225,3		
15,0 „ 20,0	15	8,2	4	6,0	102	93,4	1	1,5
20,0 „ 30,0	2	2,8	2	1,6	76	64,6		
30,0 „ ∞	0	0,2	0	0,1	24	25,1		
$\mu =$	0,2606		0,3069		Mittelwert: 0,196			

die Periode des Thoriums *A* ist dabei zu 0,145 Sekunden[1]) angenommen worden. Dieser Versuch gibt einen Begriff von der Wirksamkeit der Schirme, da die gesamte mögliche Anzahl unfähr 90 v. H. betragen würde.

Die beobachteten und die berechneten Werte stimmen im ganzen gut überein, nur ist ein kleiner Überschuß an Intervallen zwischen 0 und 1 Sekunde vorhanden, der etwa 2 v. H. der Gesamtzahl der Szintillationen entspricht. Dieser Überschuß kann teilweise oder ganz auf Wahrscheinlichkeit beruhen, und diese letztere Frage soll in einer späteren theoretischen Arbeit untersucht werden. Der Überschuß zeigt sich jedoch nur bei den Versuchen, bei denen der aktive Niederschlag durch Diffundieren der Emanation zwischen den beiden Schirmen gewonnen wurde, und ist bei den Versuchen, bei denen der aktive Niederschlag zuerst auf einer besonderen Aluminiumfolie erhalten wurde, nicht ausgeprägt. Andererseits ist der Überschuß an kleinen Intervallen in den analysierten Beobachtungen jedes einzelnen Beobachters nicht wahrnehmbar. Eine Erklärung kann darin liegen, daß die Emanation durch unvermeidliche kleine Löcher in den Aluminiumfolien diffundiert und dadurch verursacht, daß aktiver Niederschlag sich unmittelbar auf die Zinksulfidschirme selbst niederschlägt, wobei die Szintillationen entweder **1.** dadurch entstehen, daß ein einzelnes α-Teilchen auf beiden Schirmen eine Szintillation hervorbringt, oder **2.** infolge der Rückstoß- oder δ-Strahlen, die bei der Explosion eines α-Teilchens entstehen. Im ersteren Falle würden wir erwarten, daß der gesamte Überschuß an Intervallen zwischen 0 und 0,5 Sekunden liegt, während im Hinblick auf den letzteren Fall die Versuche des einen von uns[1]) dargetan haben, daß die Lumineszenzwirkung von β-Strahlen nicht völlig gleichzeitig mit ihrem Auftreffen auf den Schirm erfolgt. Diffuse Lichtflecke oder „Lichtspritzer" wurden gelegentlich bemerkt, und der Beobachter mag sie zuweilen als Szintillationen verzeichnen, ohne imstande zu sein, genau im Augenblick zu entscheiden, ob sie richtige Szintillationen sind oder nicht. Ein besonderer Versuch, bei welchem sich der gesamte aktive Niederschlag auf einem der Zinksulfidschirme befand, ergab 255 Szintillationen auf dem aktiven Schirm und 144 auf dem anderen bei einem Überschuß von 4 v. H. an Intervallen von 0 bis 1 Sekunde; hier war der Unterschied in den Zahlen reichlich durch die unebene Oberfläche der Kristalle auf dem Schirm erklärt.

Es ist auch unwahrscheinlich, daß der Überschuß an kleinen Intervallen, von dem oben die Rede war, daher rührt, daß einer der Beobachter Szintillationen übersehen hat. Der Beweis hierfür wurde folgendermaßen erhalten: Die Registrierbänder wurden daraufhin untersucht, wie oft jeder der beiden Beobachter 1, 2, 3 usw. Szintillationen verzeichnet hatte, ohne daß die Reihe durch die Aufzeichnung einer Szintillation seitens des anderen Beobachters unterbrochen wurde. Die so gewonnenen Gesamtzahlen sind in Tabelle III angegeben, und es wird ersichtlich werden, daß sie ausgezeichnet mit den Zahlen übereinstimmen,

1) Moseley u. Fajans, Phil. Mag. (6) **22**, 629, 1911.

1) E. Marsden, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 548, 1910.

Tabelle III.

Analyse der Szintillationen in bezug auf die seitens jedes Beobachters verzeichneten Reihen von Szintillationen, die nicht durch Aufzeichnung einer Szintillation seitens des anderen Beobachters unterbrochen werden.

		Anzahl der aufeinanderfolgenden Szintillationen								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9 u. mehr
Aufzeichnungen bei aktivem Niederschlag von Aktinium	beobachtet	533	297	125	63	23	9	6	5	1
	berechnet	531	266	133	66	33	16	8	4	4
Aufzeichnungen bei aktivem Niederschlag von Thorium	beobachtet	836	423	215	109	57	26	13	7	9
	berechnet	848	424	212	106	53	26	13	7	7
Insgesamt	beobachtet	1369	720	340	172	80	35	19	12	10
	berechnet	1379	690	345	172	86	43	21	11	11

die sich aus der einfachen Wahrscheinlichkeit berechnen, d. h. es ist

die Wahrscheinlichkeit für 1 Szintillation $= 1/2$,
„ „ „ 2 Szintillationen $= 1/4$,
usf.

Diese Ergebnisse sind auch im Hinblick auf die Frage nach der Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf den radioaktiven Zerfall interessant.

Unabhängig von dem kleinen Überschuß an kleinen Intervallen lehren die oben genannten Doppelschirmversuche bündig, daß die Periode des Thorium C_2, falls es unmittelbar nach dem Thorium C_1 kommt, größer als einige wenige Sekunden sein muß. In diesem Falle wäre jedoch Hahn imstande gewesen, die Produkte durch Rückstoßversuche zu trennen, während ähnliche Versuche von Geiger und dem einen von uns, in denen ein Rückstoßprodukt der α-Strahlen mit einer Periode von einer Sekunde sicher gefunden worden wäre, zu keinem positiven Resultat führten. Wir können also folgern, daß Thorium C_2 nicht durch unmittelbaren Zerfall von Thorium C_1 erzeugt wird, und die vorstehenden Versuche über das Zahlenverhältnis der von diesen Produkten ausgehenden α-Teilchen lehren, daß sie auf verschiedenen Abstammungslinien liegen müssen, denn sonst würde ihre Zahl die gleiche sein. Es liegt jedoch durchaus noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, daß das Verhältnis $C_2/(C_1+C_2)$, von dem oben die Rede gewesen ist, 0,667 sein sollte. In diesem Falle würden wir beim Thorium C_2 zweimal so viele α-Teilchen haben wie beim Thorium C_1. Um dies ohne Einführung der Vorstellung eines seitlichen Zerfalles zu erklären, würden wir annehmen müssen, daß zwei Produkte mit der Reichweite 8,6 cm vorhanden sind, sowie daß Thoriumemanation + Thorium A sechs α-Teilchen abgibt. Diese Annahmen scheinen aber ziemlich unwahrscheinlich.

Wir haben noch eine andere Methode, die Frage zu beleuchten, versucht. Thorium X wurde auf einer Platte von 3 cm Durchmesser durch Rückstoß von Radiothorium gewonnen, und es wurde ein Versuch gemacht, das Verhältnis zwischen der Anzahl der von der Thoriumemanation ausgesandten α-Teilchen und jener der von Thorium X ausgesandten dadurch zu bestimmen, daß Luft über die Platte hinweg gesaugt wurde. Die Ergebnisse waren leider nicht entscheidend. Unter der Annahme, daß auf ein zerfallendes Atom Thorium X ein α-Teilchen kommt, wurde nämlich berechnet, daß die Schicht mehr als 25 v. H. ihrer Emanation zurückhielt, selbst wenn beständig ein starker Luftstrom über sie hingeführt wurde.

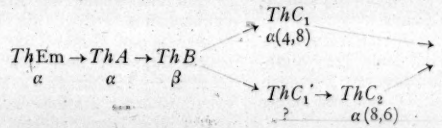
Wenn man die Logarithmen der Umwandlungskonstanten als Funktion der Logarithmen der Reichweiten nach der Methode von Geiger und Nuttall[1]) aufzeichnet, so findet man, daß das Produkt mit der Reichweite 4,8 cm der Periode von 60 Minuten entspricht, die früher als die des Thorium C bekannt war, während die Periode eines Produktes von 8,6 cm Reichweite von der Größenordnung 10^{-12} Sekunden sein würde.

Indessen ist, wie oben bemerkt, bei einer kurzen Exposition einer Platte in Thoriumemanation der Anstieg der Aktivität mit der Zeit bei beiden Produkten praktisch derselbe. Wenn Thorium C_2 eine kurze Lebensdauer hat und unmittelbar nach Thorium B kommt, würde eine solche Platte nicht mit der Zeit an Aktivität zunehmen, sondern mit Thorium B zusammen in 10,6 Stunden auf den Halbwert abklingen. Thorium C_2 muß also einen Vater mit ungefähr

1) Phil. Mag. (6) **22**, 613, 1911.

derselben Periode haben wie die des Thorium C_1 (60 Minuten). Es scheint daher, daß der seitliche Zerfall bei den Atomen des Thorium C_1 beginnt, in der Weise, daß 35 v. H. α-Teilchen mit 4,8 cm Reichweite hervorbringen und die übrigen 65 v. H. α-Teilchen mit 8,6 cm Reichweite, vermutlich mit einer dazwischen liegenden Emission langsamer β-Teilchen.

Die Versuche von Geiger und Kovařik[1]) sind im Hinblick auf die vorstehenden Fragen von Interesse. Unter der Annahme, daß, wenn der aktive Niederschlag im Gleichgewicht ist, Thorium C_1 + Thorium C_2 zwei α-Teilchen für jedes zerfallende Atom Thorium D abgeben, fanden diese Forscher Ergebnisse, welche die Vermutung nahe legen, daß das letztere Produkt zwei β-Teilchen für jedes zerfallende Atom liefert. Nehmen wir unser oben gefundenes Ergebnis an, daß Thorium C_1 + Thorium C_2 nur ein α-Teilchen unter sich liefern, so brauchen wir nur ein β-Teilchen von Thorium D anzunehmen, vorausgesetzt, daß wir ebenfalls ein Zerfallschema ungefähr folgender Art annehmen:



Indessen sind die verschiedenen hierbei mitspielenden Annahmen derart, daß diese letztere Frage nicht als erledigt angesehen werden kann, und wir müssen eine weitere Betrachtung verschieben, bis wir über mehr Versuchsmaterial verfügen.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Größe und die Natur eines Fehlers erörtert, der zuweilen Versuche über die Zählung von α-Teilchen beeinflußt.

2. Die Versuche zeigen keine Unregelmäßigkeiten in der Emission von α-Teilchen seitens des aktiven Niederschlages von Aktinium.

3. Die Reichweite von Thorium C_1 wurde bestimmt und zu 4,8 cm gefunden.

4. Die Versuche zeigen, daß im aktiven Niederschlag des Thoriums ein seitlicher Zerfall vorliegt, indem Thorium C_1 und Thorium C_2 auf verschiedenen Zweigen liegen bei einem Verhältnis von 1 : 1,83.

Diese Untersuchung wurde im East London College ausgeführt, und wir sind der Stipendienverwaltung (*Research Grant Committee*) dieser Anstalt sowie Herrn Professor Lees zu großem Danke dafür verpflichtet, daß sie uns die Hilfsmittel des Laboratoriums zur Verfügung gestellt haben.

(Nach Proc. Phys. Soc. London **24**, 50—61, 1911, aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 12. Januar 1912.)

1) Phil. Mag. (6) **22**, 604, 1911.

Erfahrungen mit schwachen Radiumlösungen.

H. W. Schmidt und H. Nick.

Auf dem Internationalen Kongreß für Radiologie und Elektrizität, der vom 13.—15. September 1910 in Brüssel tagte, hat man sich mit der Frage über die Herstellung eines internationalen Radiumetalons von verhältnismäßig hohem Radiumgehalt und über die Festsetzung einer Maßeinheit für Emanationsmessungen beschäftigt. Eine während des Kongresses zur Prüfung dieser Fragen eingesetzte internationale Kommission faßte über die Herstellung eines Radiumstandards mit einem Gehalte von etwa 20 mg Radium bestimmte Beschlüsse, glaubte jedoch die Frage über die Herstellung und Behandlung ganz schwacher Radiumlösungen vorläufig zurückstellen zu müssen, da genügende Erfahrungen über die Unveränderlichkeit derartiger Lösungen noch nicht gesammelt seien. Dagegen wurde der Vorschlag gemacht, als Einheit der Emanationsmenge diejenige anzusehen, die sich mit 1 g Radiummetall im Gleichgewicht befindet, und dieser Einheit den Namen „1 Curie" zu geben[1]).

Diese Beschlüsse dürfen wir insofern als einen großen Erfolg ansehen, als dadurch ein für allemal der Weg festgelegt ist, auf dem in Zukunft Angaben über die Stärke von Radiumpräparaten oder über den Gehalt von Radium in Gesteinen, Wässern usw. zu geschehen haben.

Obgleich man es bei physikalischen, chemischen oder ähnlichen Versuchen als ganz selbst-

1) Näheres über diese Kommissionsverhandlungen siehe a. a. O., Hahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 154, 1911; diese Zeitschr. **12**, 141, 1911.

verständlich ansieht, daß man den Gehalt einer gewissen Substanz in Gewichtseinheiten oder in Gewichtsprozenten des Ausgangsmaterials angibt, so haben sich bei Radiumgehaltsangaben noch vielfach Bezeichnungsweisen erhalten, die wohl früher ihre Bedeutung hatten, die aber heutzutage als veraltet betrachtet werden müssen. So wird die Stärke eines Radiumpräparates noch vielfach — und selbst in wissenschaftlichen Abhandlungen — auf Uraneinheiten bezogen, indem man die Strahlung einer gleich großen Uranmenge = 1 setzt. Solche Uraneinheiten sind der Größenordnung nach ca. 1 Million mal kleiner als ein 50prozentiges Radiumpräparat. Eine direkte Vergleichung ist also gar nicht möglich, und man ist, um die Stärke (genauer die „α-Strahlung") eines Radiumpräparates in Uraneinheiten auszudrücken, auf indirekte und zum Teil mit rechten Fehlerquellen behaftete Methoden angewiesen. Und bei Bestimmungen kleiner Radiummengen durch Messung des Emanationsgehalts findet man, namentlich in Deutschland und Österreich, noch vielfach weiter nichts als die Angabe des Sättigungsstromes, der von der Emanation in einem Ionisationsgefäß unterhalten werden kann.

Dabei sind direkte Vergleichsmessungen — bei stärkeren Präparaten mit Hilfe der γ-Strahlung, bei schwächeren mit Hilfe von Lösungen schwachen Radiumgehalts — verhältnismäßig leicht durchzuführen.

Wenn diese Methoden sich noch nicht allgemein eingebürgert haben, so liegt das eben daran, daß sich „Standardpräparate" nur an ganz wenigen Stellen der Erde befinden, und daß man selten Gelegenheit hat, eine direkte Vergleichung des eigenen Präparats mit einem solchen „Standardpräparat" vorzunehmen. Auch weiß man nicht, wie weit die einzelnen bisher als Standarde bezeichneten Präparate untereinander übereinstimmen. Hier wird ja die Arbeit der in Brüssel gebildeten internationalen Kommission einsetzen. Bei Radium-Normallösungen hat sich nun vielfach gezeigt, daß sie mit der Zeit scheinbar schwächer wurden. Es rührt dies wohl daher, daß ein Teil der gelösten Salze in unlöslichen Zustand übergeht und dadurch die Emanation okkludiert bleibt, oder daß das Radiumsalz direkt von den Gefäßwänden adsorbiert wird.

Diese Frage nach der Haltbarkeit von Lösungen bekannten Radiumgehaltes hat natürlich große Bedeutung. Mit Ausnahme eines im vergangenen Jahre erschienenen Aufsatzes von Frau Curie[1]) liegt wenig brauchbares Material vor. Wir wollen deshalb über eine Reihe von Versuchen berichten, die vor etwa $1^1/_2$ Jahren begonnen sind und als Ergänzung der Curieschen Versuche dienen können. Sie sind zwar noch nicht völlig abgeschlossen, aber sie geben immerhin einigen Anhalt, was bei der Herstellung von Normallösungen zu beachten ist.

Zunächst wollen wir einen kurzen Überblick über die bisher benutzten Methoden bringen, nach der man den Radiumgehalt aus Emanationsmessungen bestimmt.

Bei allen Emanationsmessungen kommt es darauf an, daß die zu vergleichenden Präparate in Lösung gebracht werden, und daß sie möglichst in Lösung bleiben. Denn ungelöste Teilchen oder sich bildende Niederschläge okkludieren sehr leicht die sich bildende Emanation. Die Anwendung von Schwefelsäure oder von Mitteln, durch die eine Bildung schwefelsaurer Salze befördert wird, muß stets vermieden werden. Denn ein lösliches Radiumsalz geht gern in das unlösliche Sulfat über und behält dann zum Teil seine Emanation okkludiert. Ein Zusatz von Salzsäure soll i. a. die Auflösung der Präparate begünstigen und ihr Ausfallen verhindern.

Zur Herstellung der Lösung bekannten Radiumgehaltes genügt ein Präparat von etwa $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mg Gehalt an *Ra* met. Ein derartiges Präparat läßt sich vor der Auflösung nach der γ-Strahlmethode bis auf 1 bis 2 Proz. genau eichen. Stärkere Präparate sind einmal wegen ihrer Kostspieligkeit schwer zu erhalten; und dann wird man in einem Institut, in dem Ionisationsmessungen durchgeführt werden, überhaupt das Arbeiten mit starken Radiumlösungen wegen der Verseuchungsgefahr zu vermeiden suchen.

Es ist nicht nötig, ein reines Radiumsalz zur Auflösung zu verwenden, da der Radiumgehalt geringprozentiger Präparate, die Barium als Karbonat, Chlorid oder Bromid enthalten, nach der γ-Strahlmethode gerade so genau zu bestimmen ist, wie der ganz reiner Präparate. Frau Curie setzt sogar ihren ursprünglichen Lösungen aus reinem Radiumchlorid ein lösliches Bariumsalz zu, da man hoffen kann, daß „jede mögliche Ursache, nahe verwandte Substanzen in den unlöslichen Zustand zu versetzen, hauptsächlich auf das in beträchtlicher größerer Menge anwesende Barium einwirken wird".

Man kann sich aber auch ohne ein Radiumpräparat eine Radiumlösung von bekanntem Gehalt herstellen. Ist man nämlich im Besitze eines Uranminerals von bekanntem Urangehalt, so kann man dessen Radiumgehalt direkt berechnen. Nach Boltwood[1]) kommt nämlich bei

1) Le Radium **7**, 65, 1910.

1) B. B. Boltwood, S. Cl. Journ. (4) **25**, 269 bis 288, 1908.

allen nicht zu jungen Uranmineralien auf 1 g Uran met $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ g *Ra* met. Solche Uran-Radiumlösungen sind mit etwa 20 bis 100 mg Mineral für den jeweiligen Gebrauch leicht herzustellen; man kann sie ja, wenn man ihrer Haltbarkeit nicht traut, nach dem Gebrauche einfach wegschütten. Als Einwand gegen diese Methode könnte geltend gemacht werden, daß die Boltwoodsche Zahl von anderer Seite nicht genau bestätigt ist, und daß für verschiedenartige Uranmineralien etwas abweichende Werte gefunden sind. Es müssen also nach dieser Richtung noch weitere Messungen gemacht werden.

Entschieden wäre es ein unleugbarer Vorteil, wenn man ein Uranmineral besäße, dessen Urangehalt bekannt, das leicht in Lösung zu bringen, und dessen Radiumgehalt durch die direkte Vergleichsmethode festgestellt ist. Es sollte nicht verwunderlich erscheinen, wenn vielleicht auf diesem Wege einmal die endgültige Lösung der Frage nach den schwachen Radium-Normallösungen erreicht wird. — Denn bei dieser Methode ist — immer die Kenntnis des Uranminerals vorausgesetzt — nur eine einzige Gewichtsbestimmung nötig, die leicht auf 1 Proz., selbst bei den geringen Mengen von 20 bis 100 mg Ausgangsmineral, durchgeführt werden kann. Und alle die umständlichen Operationen bei dem direkten Ansetzen einer schwachen Lösung aus einem käuflichen Präparat würden wegfallen.

Schließlich ist es möglich, aus dem Sättigungsstrom der Emanation, den diese in einem Ionisationsgefäß erzeugt, die zugehörige Gleichgewichtsmenge Radium zu berechnen. Es ist dies die in Deutschland und Österreich jetzt noch viel benutzte Methode; man begnügt sich vielfach sogar nur mit Angabe des Stromes, den man meist in sogenannten „Mache-Einheiten", 1 M.-E. = 0,001 E.S.E., ausdrückt. Eine Umrechnung auf absolute Werte, d. h. auf den Gehalt an Radium in Gewichtseinheiten, ist möglich, wenn man weiß, wie groß der von einer bekannten Emanationsmenge erzeugte Sättigungsstrom ist. So fand z. B. Frau Curie, daß der Sättigungsstrom 1 E.S.E = 1000 M.-E. durch eine Emanationsmenge erhalten werden kann, die mit $2{,}86 \cdot 10^{-7}$ g *Ra* met. im radioaktiven Gleichgewicht steht. Wir müssen also die Angabe in Mache-Einheiten mit ca. 0,3 multiplizieren, um die Angabe in milliontel Milligramm *Ra* met. zu erhalten.

Nun hat diese Methode den Nachteil, daß die von ein und derselben Emanationsmenge in zwei Ionisationsgefäßen verschiedener Form erzeugten Ströme verschieden groß sind. Bei geeigneter Dimensionierung der Gefäße kann man erreichen, daß die Stromwerte sich wie ca. 1 : 2 verhalten. Man müßte also zu den eigenen Messungen Gefäße von genau denselben Dimensionen benutzen, für die bereits genaue Eichungen vorliegen, um die Umrechnung auf Gewichtseinheiten durchführen zu können. Das wird sich aus praktischen Gründen oft nicht erreichen lassen. Man wird aber durch Vergleich mit Zahlen, die mit Apparaten ähnlicher Dimensionen gefunden sind, wenigstens den ungefähren Radiumgehalt berechnen können, auch ohne im Besitze einer geeichten Radiumlösung zu sein. Und das wird für manche Zwecke, z. B. bei Emanationsbestimmungen von Quellen, schon genügen.

Wenn wir die Vorzüge und Nachteile dieser verschiedenen Methoden miteinander vergleichen, so werden wir sagen können, daß Messungen mit Benutzung eines Uranminerals bekannten Uran- und Radiumgehalts oder mit Benutzung eines in absoluten Radiumeinheiten geeichten Apparates wegen ihrer größeren Einfachheit unbedingt den Vorzug verdienen. Voraussetzung wäre nur, daß man das analysierte Mineral und geeichte Apparate im Handel bekäme. Dann könnten auch Forscher wie z. B. Mediziner oder Mineralogen, die den speziellen physikalischen Arbeiten etwas ferner stehen, ohne große Schwierigkeit ihre Messungen in absoluten Einheiten veröffentlichen.

Auf der anderen Seite muß man aber betonen, daß alle diese Messungen doch wieder auf die Herstellung und Benutzung von schwachen Radium-Normallösungen zurückgehen. Wir wollen deshalb über einige bei der Herstellung und Behandlung solcher Normallösungen gemachte Erfahrungen berichten.

Über Herstellung und Behandlung von Radium-Normallösungen.

Der Radiumgehalt eines in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Radiumbariumbromidpräparats von De Haën-Hannover (Seelze) wurde nach der γ-Strahlmethode zu 0,0550 mg *Ra* met. bestimmt. Dabei wurde die γ-Strahlung verglichen mit der Strahlung eines Gieselschen Präparates von ca. 2 mg Radiumbromid. Der Radiumgehalt dieses Präparates war von St. Meyer in Wien ebenfalls nach der γ-Strahlmethode zu 0,97 mg *Ra* met. festgestellt worden. Zum Vergleich diente ihm hierbei ein Präparat, dessen Wärmeentwicklung 118,0 Grammkalorien pro Stunde und Gramm Radium betrug[1]).

1) E. v. Schweidler u. V. E. Heß, Wien. Ber. 117, IIa, 874—888, 1908. Herrn Professor St. Meyer sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für sein freundliches Entgegenkommen aus.

„Lösung A".

Die Glashülle des 0,0550-mg-*Ra*-Präparates wurde innerhalb einer 100-ccm-Flasche aus Jenenser Normalglas mit eingeschliffenem Glasstopfen zersprengt und dann die Flasche mit 100 ccm schwach salzsauren Wassers ausgefüllt. Die Lösung opaleszierte schwach, und nach einigen Tagen war der Boden der Flasche mit einem ganz dünnen weißlichen Niederschlag bedeckt. Die Lösung ließ man deshalb nach tüchtigem Schütteln mehrere Male durch ein und demselben Filter hindurchlaufen, bis sie völlig klar war und sich kein Niederschlag mehr bildete. Der Filter wurde verbrannt, der Rückstand mit Natrium-Kalium-Karbonat geschmolzen und die Schmelze in einen kleinen mit Filtrierpapier ausgekleideten Trichter gebracht und zunächst mit Wasser ausgewaschen. Dann ließ man die salzsaure Radiumlösung mehrere Male durch den mit dem Rest der Schmelze bedeckten Filter hindurchlaufen, bis kein sichtbarer Rückstand mehr zu bemerken war.

Der kreisrunde Filter von 5 cm Durchmesser wurde getrocknet und luftdicht zwischen zwei Aluminiumblechen von 0,1 mm Dicke aufbewahrt (A' unlöslicher Rückstand). Ein Filter gleicher Größe wurde mit 1 ccm der Lösung A getränkt, diese eingetrocknet, und der Filter in derselben Weise luftdicht zwischen zwei Aluminiumblechen von 0,1 mm Dicke aufbewahrt, wie A (A'' mit etwa $5{,}50 \cdot 10^{-7}$ g *Ra* met.). Ein Vergleich der unter gleichen Verhältnissen gemessenen β-Strahlung von A' und A'' ergab, daß A' einen 0,54mal so großen Radiumgehalt hatte als A'', also etwa $2{,}94 \cdot 10^{-7}$ g *Ra* met. enthielt. Diese unlösliche Radiummenge beträgt also nur etwa $^1/_2$ Proz. vom Radiumgehalt der Lösung A. Da sich nun bei Vergleichsmessungen so kleiner *Ra*-Mengen mit Hilfe der γ-Strahlmethode eine Genauigkeit von höchstens 1 Proz. erzielen läßt, könnten wir den unlöslichen Rückstand gegen den Gesamtradiumgehalt der Lösung A vernachlässigen. Wir wollen ihn aber trotzdem berücksichtigen und erhalten dann den Radiumgehalt der Lösung A zu

$5{,}47 \cdot 10^{-7}$ g *Ra* met. pro ccm.

„Lösungen B".

1 ccm von Lösung A wurde in einer genau geeichten Pipette[1]) aufgenommen, in einem kleinen Gläschen abgewogen[2]) und mit 250 ccm schwach salzsaurem, destilliertem Wasser verdünnt, und zwar wieder in einer Flasche von Jenenser Normalglas mit eingeschliffenem Glasstopfen. Gehalt einer Lösung B:

$2{,}19 \cdot 10^{-9}$ g *Ra* met. pro ccm.

„Lösungen C".

1 ccm der Lösung B wurde auf dieselbe Weise, wie eben, mit der Pipette aufgenommen, gewogen, in die Versuchskölbchen gefüllt und mit etwas schwach salzsaurem Wasser verdünnt.

Als Kölbchen wurden Glaskölbchen benutzt von etwa 120 ccm Inhalt aus gewöhnlichem Glas und aus Jenenser Geräteglas. Anfänglich wurde der Verschluß durch Gummistopfen hergestellt. Diese waren durchbohrt und wurden mit zugeschmolzenen Glasröhrchen oder einem Glasstäbchen verschlossen, nachdem die Lösung erhitzt war. Auf diese Weise war bei dem innen verminderten Druck ein guter Abschluß gewährleistet. Die so verschlossenen Kölbchen hielten dicht; doch haftete nach längerer Ruhepause der Lösung der verschließende Glasstab manchmal so fest im Gummistopfen, daß es nicht möglich war, den Glasstab ohne den Stopfen herauszuziehen. Bei den wenigen in diesen Glaskölbchen mit Gummistopfen aufbewahrten Lösungen haben wir übrigens selbst nach einem Zeitraum von $1^1/_2$ Jahren keine Veränderung des Radiumgehalts nachweisen können. Für die Bestimmung des Radiumgehalts von Gesteinen, wo man mit größeren Lösungsmengen arbeiten muß, würde sich wohl die Aufbewahrungsweise der Lösungen in Kochflaschen mit Gummistopfen empfehlen. Um unsere Lösungen bloß mit Glas in Berührung kommen zu lassen, sahen wir bei weiteren Versuchen von dieser Verschlußmethode ab und benutzten Kölbchen mit ausgezogenem Hals

Fig. 1.

(vergl. Fig. 1). Die Kölbchen bestanden aus gewöhnlichem oder Jenenser Geräteglas.

Außerdem wurden noch benutzt die von

1) Bei einigen Versuchen haben wir die Pipette nur zur ungefähren Abmessung benutzt und den Radiumgehalt aus dem Gewichte berechnet.

2) Das zum Abwiegen benutzte Gläschen wurde stets mit dem zum Verdünnen bestimmten Wasser mehrmals nachgespült.

Frau Curie angegebenen Gefäße in der Form, wie sie in Fig. 2 abgebildet sind. Der Gesamtinhalt eines Gefäßes betrug etwa 25 ccm, die Lösungsmenge etwa 3—4 ccm. Die Einfüllung der abgewogenen Lösung geschah durch die Glasröhre *a*, die vom Glasbläser mit einer etwas erweiterten Öffnung zum Zweck des besseren

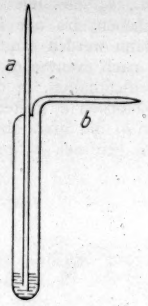


Fig. 2.

Einfüllens versehen war. Nach Einfüllung wurden die beiden Röhren *a* und *b* in eine Spitze ausgezogen, zugeschmolzen, und das Gefäß in senkrechter Lage bis zu seiner Messung aufbewahrt. Auch hier wurde zur Herstellung der Gefäße gewöhnliches oder Jenenser Geräteglas benutzt.

Meßapparat und -anordnung.

Der Emanationsapparat (Fig. 3) ist in Form und Ausführung identisch mit dem Apparate, der von dem einen von uns[1]) früher zu Emanations- und anderen radioaktiven Messungen benutzt ist. Er besteht in seinem Hauptteil aus einem zylindrischen Ionisationsgefäß mit zwei Metallhähnen und einem damit direkt verbundenen, darunter befindlichen Blattelektrometer. Am Aluminiumblättchen war als Ablesemarke ein Quarzfaden befestigt; seine Stellung wurde mit Hilfe eines direkt am Apparate befestigten Mikroskops abgelesen. — Der Zylinder wurde durch gewöhnliche Schraubgewinde aufgeschraubt und durch aufgetragenes Klebwachs luftdicht gemacht. Die Dichtung der Gewinde und Hähne hielt so gut, daß man noch nach 12 Stunden einen Unterdruck des mit einer Wasserstrahlpumpe leergepumpten Ionisationsgefäßes feststellen konnte.

Bei den Versuchen wurden zwei Zylinder verschiedener Größe benutzt:

1) H. W. Schmidt, diese Zeitschr. **6**, 561, 1905 und **7**, 209, 1906.

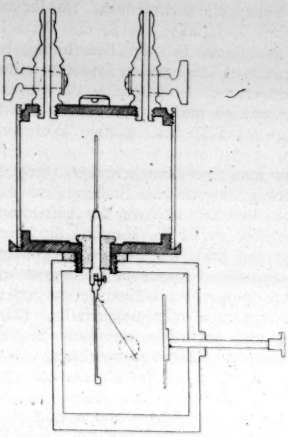


Fig. 3.

Großer Zylinder:
Höhe 25,2 cm; Durchmesser (innen) 7,10 cm; Elektrode: Länge 22,9 cm, Durchmesser 0,145 cm.

Kleiner Zylinder:
Höhe 6,5 cm; Durchmesser (innen) 7,10 cm; Elektrode: Länge 5,8 cm, Durchmesser 0,45 cm.

Die Kapazität wurde mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators und einer Akkumulatorenbatterie bestimmt. Die Spannung selbst wurde genau ermittelt und zwar

1. mit Hilfe eines Rapsschen Kompensationsapparates durch Vergleich mit einem Westonelement;

2. mit einem Siemens & Halskeschen Präzisionsvoltmeter, dessen Ablesungen nach den Ablesungen des Kompensationsapparates korrigiert, und das als Kontrollinstrument benutzt wurde;

3. durch direkten Vergleich von etwa 15 einzelnen Akkumulatoren und drei (unter sich gleichen) Westonelementen und einem damit übereinstimmenden Clark-Element. Es waren dies die Akkumulatoren, die zur Auswertung der Blättchenskala in Volt dienten.

Als Kapazität des großen Zylinders (einschließlich des Blattelektrometers) wurde aus mehreren, untereinander sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen der Wert:

$$6{,}33$$

und für den kleinen Zylinder

$$4{,}34$$

festgestellt. Die Kapazität des kleinen Zylinders änderte sich etwas mit der Blättchenstellung und war für hohe Potentiale (Anfang der Skala)

etwas höher als für niedere. Da lineare Abhängigkeit vorhanden, wurde der Wert für die Mitte der Skala bei der Berechnung benutzt. Bei Benutzung des großen Zylinders konnte, da zur Auswertung der Kapazität die ganze Skala benutzt werden mußte, nur der für die Mittelstellung des Blättchens gültige Wert ermittelt werden.

Gibt man dem Blättchenträger (vergl. Fig. 3) eine etwas exzentrische Stellung, so daß das Blättchen ziemlich weit von der Außenwand entfernt bleibt, so ist die Kapazitätsänderung für Anfang und Ende der Skala sehr gering. Die Firma Spindler & Hoyer in Göttingen, die den Emanationsapparat ausführt, liefert deshalb die neuen Apparate mit exzentrischer Blättchenstellung und außerdem mit einer bequemeren und sichereren Dichtungsvorrichtung.

Die Überführung der Emanation aus dem Curieschen Gefäß in das Ionisationsgefäß ist sehr einfach. Die Enden von a und b, die zu Spitzen ausgezogen sind, werden vorsichtig mit einem Glasmesser angeritzt. Dann wird über a ein kurzes, über b ein etwas längeres Stück nicht zu dicken Druckschlauches gesteckt. Der kurze Druckschlauch über a ist mit einem Glashahn verschlossen, der längere Druckschlauch führt zu dem geschlossenen Hahn des durch eine Wasserstrahlpumpe leergepumpten Ionisationsgefäßes. Jetzt werden die Spitzen an a und b bei bestehendem Schlauchabschluß abgebrochen, der Hahn des Ionisationsgefäßes ganz wenig geöffnet, bis sich der Druck zwischen Radiumgefäß und Ionisationsgefäß ausgeglichen hat. Dann wird das Ionisationsgefäß wieder geschlossen, der Hahn an a geöffnet, bis Atmosphärendruck im Curieschen Gefäß erreicht ist, dann wieder geschlossen, die Verbindung mit dem Ionisationsgefäß hergestellt und der ganze Vorgang drei- bis viermal wiederholt. Dann werden beide Hähne ganz wenig geöffnet, so daß ein ganz schwacher Luftstrom durch das Curiesche Gefäß hindurch in das Ionisationsgefäß einströmt, bis Atmosphärendruck hier erreicht ist.

Die Überführung der Emanation aus dem Kölbchen in das Ionisationsgefäß gestaltet sich etwas umständlicher. Doch muß die hier benutzte „Auskochmethode" in allen den Fällen angewandt werden, wo es sich um Bestimmung kleiner Radiummengen in verhältnismäßig viel Ausgangsmaterial handelt. — Eine einfache Auskochvorrichtung, die sich bequem auf einem Bunsenstativ aufbauen läßt, ist in Fig. 4 skizziert: g_1 ist ein Kondensationsgefäß, g_2 eine Auffangkugel von ca. 600 ccm Inhalt und g_3 eine Abklärflasche von ca. 750 ccm Inhalt. Die Schlauchverbindungen s — jede ca. 40 cm lang — und die Hähne h erklären sich durch Fig. 4 von selbst. g_1 wird durch eine Klammer oben am Stativ, g_2 durch einen, oder besser zwei Eisenringe von 8 cm Durchmesser gehalten.

Ein weiterer Ring mit Asbestplatte dient zur Unterstützung des Kölbchens k. g_3 steht auf dem Tische oder auf Holzklötzen.

Bei einem Versuch wird zunächst bei offenen Hähnen h_1, h_2, h_3 die mit Wasser gefüllte Flasche g_3 gehoben, bis alle Luft aus g_2 verdrängt ist. Dann werden sämtliche Hähne geschlossen und nach eventueller Prüfung, ob alle Verbindungen dichthalten, in das untere Ende von s_1 das Kölbchen k gesteckt und bei geöffnetem Hahn h_1 die Spitze abgebrochen. Jetzt wird h_2 und h_3 geöffnet, h_1 geschlossen und k

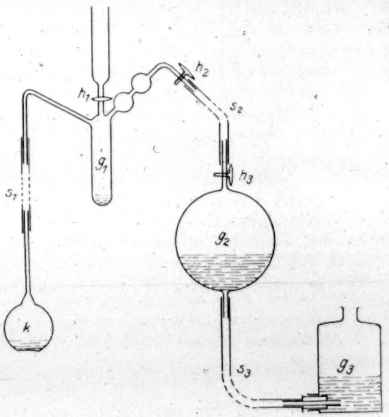


Fig. 4.

vorsichtig mit einem Bunsen- oder Spiritusbrenner erwärmt. Um den Hahn h_1, das Kondensationsgefäß g_1 und dessen Verbindung mit s_1 werden nasse Tücher, Putzwolle oder dgl. geschlungen, damit der von k aus übertretende Wasserdampf sich besser kondensiert. Ist anzunehmen, daß der Wasserdampf aus Kölbchen k alle Luft verdrängt hat, so wird h_2 geschlossen, der Brenner beiseite gestellt, k mit einem feuchten Tuch etwas gekühlt und h_1 geöffnet, so daß Luft in k einströmen kann. Man kühlt dann k noch weiter ab und wiederholt, bei richtiger Stellung der Hähne, das Auskochen drei- bis viermal. Zuletzt verdrängt man durch Einlassen von etwas Wasser durch h_1 noch den Luftrest in g_1, dreht den Brenner ab, schließt h_1 und h_2, löst Schlauch s_1 mit Kölbchen k ab und läßt nach Öffnung von h_2 noch etwas Luft

durch die Glas- und Schlauchverbindungsstücke nach g_3 einströmen. Dann schließt man h_3, streift s_2 von h_2 ab und stellt — eventuell unter Einschaltung einer kurzen Trockenröhre — die Verbindung zwischen h_3 und dem Zuführungshahn des vorher ausgepumpten Ionisationsgefäßes her. Ist das Wasser bis zum Hahn h_3 gestiegen, so schließe man diesen ab und lasse durch den Verbindungsschlauch mit dem Meßgefäß in diesem Atmosphärendruck sich herstellen.

Messungen und Resultate.

Die Messungen geschahen mit vier verschiedenen Blättchen im Elektrometer. Für die ersten drei Blättchen war die genaue Spannungsmessung, wie wir sie oben beschrieben haben, nicht durchgeführt. Erst das vierte Blättchen war mit aller Sorgfalt geeicht. Insgesamt haben wir ca. 150 Versuche ausgeführt, von denen die in umstehender Tabelle angegebenen 62 auf das Blättchen IV entfielen. Was wir aus dieser Tabelle entnehmen, fand sich auch in den Messungen mit den ersten Blättchen, für die natürlich ein Vergleich unter sich möglich war, bestätigt. Ausgenommen sind hier die Versuche mit den Lösungen C_{47}—C_{50} mit stärkerem Radiumgehalt, die nur mit dem letzten Blättchen gemacht wurden.

Wir teilen die Messungen genau in der Reihenfolge mit, wie wir sie ausgeführt haben.

Die Angaben der Tabelle sind wie folgt gewonnen: Nach Einführung der Emanation in das Ionisationsgefäß des Elektrometers wurde zwischen drei und fünf Stunden nach der Einführung die Zeit, die das Aluminiumblättchen zum Durchwandern der Skala des Mikroskops brauchte, beobachtet. Die Zeiten in Spalte 6 der Tabelle sind Mittelwerte. Die beobachteten schwanken um mehrere Prozent. Dieses Schwanken ist nicht Unregelmäßigkeiten im Gange des Blättchens, sondern derjenigen der α-Strahlung der Emanation und ihrer Zerfallsprodukte zuzuschreiben. Ein Versuch unter Ausschaltung dieser Strahlen erhärtete dies. Ein Radiumpräparat von ca. $^1/_{10}$ mg *Ra* met. ward bei Ausschluß von Emanation im Ionisationsgefäß einfach auf dieses gelegt. Für die Ionisation kommen dann allein β- und γ-Strahlen in Betracht. Die Durchgangszeiten des Blättchens durch die Skala bei drei Beobachtungsreihen in einem Zwischenraum von etwa je einer Stunde waren:

86,5	86,0	86,0	86,5 Sek.
86,5	86,5	86,4	„
86,5	86,2	86,2	„ ,

also innerhalb der Ablesungsfehler konstant. Aus den Durchgangszeiten des Blättchens durch die Skala und ihrem Voltwert 37,4 Volt erhält man bei Berücksichtigung der natürlichen Zerstreuung den sekundlichen Spannungsabfall und weiter mit den angegebenen Werten 6,33 und 4,34 cm für die Kapazität des Elektrometers den Strom, den die Emanation in ihm maximal zu unterhalten vermag. Der in der Tabelle angegebene Gehalt der Lösung und die berechneten Zeiten, in denen sich die Emanation in den Aufbewahrungsgefäßen entwickelt hat, geben die nötigen Daten, um den Strom, welcher der Emanation, die mit 1 g *Ra* met. im Gleichgewicht steht, also einer Curie entspricht, zu finden. Ist V der sekundliche Voltabfall bei Abzug der natürlichen Zerstreuung, C die Kapazität in cm, p der Radiumgehalt der Lösung in g und t die Bildungszeit für die Emanation in sec, dann ist der gesuchte Strom im absoluten Maße:

$$i = \frac{V}{300} \cdot C \frac{1}{1 - e^{-\lambda t}} \cdot \frac{1}{p}.$$

Der Berechnung lag der Wert der Radioaktivitätskonstante $\lambda = \frac{1}{479600}$ sec^{-1} [1]) zugrunde. Die Zahlen in Spalte 7 der Tabelle geben in relativem Maß die Emanation, welche in den einzelnen Fällen zur Messung kommt.

Zunächst ergibt sich, daß beide zur Überführung der Emanation in den Elektrometerzylinder angewandten Methoden (Kölbchen und Curiesche Gefäße) für die Messung keinen Unterschied zeigen.

Als Bildungszeiten für die Emanation sind nach dem Vorgehen von Frau Curie [2]) einmal etwa 2 Tage und dann eine Zeit über 30 Tage, nach der die Emanation mit der vorhandenen Radiummenge in Gleichgewicht steht, gewählt. Die letztere ist in der Tabelle kurz mit $t = \infty$ bezeichnet. Einige wenige Versuche gelten für zwischenliegende Zeiten. Frau Curie erhält für eine Bildungszeit größer als 2 Tage einen kleineren Stromwert, als für eine solche zwischen 15 und 48 Stunden, und sie gibt eine maximale Abweichung von 5 Proz. und mehr zwischen diesen beiden Fällen an. Sie vermutet, daß bei längerer Aufbewahrung die Emanation in dem Glasgefäße, in dem sie sich entwickelt, in den Wänden okkludiert werde. Wir finden im großen Zylinder mit den Lösungen vom Gehalte 10^{-9} g für einen Strom, der einer Curie entspricht, aus 24 Versuchen für die Zeit $t = \infty$ im Mittel $i = 3{,}83 \cdot 10^6$ E.S.E.,
und aus 12 Versuchen für die Zeit t von etwa 2 Tagen im Mittel

$$i = 3{,}84 \cdot 10^6 \text{ E.S.E.}$$

1) Mme. Curie, Le Radium 7, 31, 1910.
2) Mme. Curie, Le Radium 7, 65, 1910.

Die maximale Abweichung der einzelnen Werte ist im ersten Fall unter 2 Proz., im letzten unter $1^1/_2$ Proz. Die Lösungen waren, gerade um die Versuchsbedingungen für die Okklusion zu

	Signatur	Aufbewahrungsgefäß	Lösung angesetzt am	Gehalt an *Ra* met. in g	Dauer der Emanationsbildung in Stunden t	Durchgangszeit durch die Skala in sec	Zerstreuung in Skalenteilen Skala = 100	Strom im absol. elektrostat. Maße von 1 Curie $\times 10^{-6}$
Kleiner Zylinder	C_{25}	Curiesches Gefäß,	2.VII.10	$2{,}23 \cdot 10^{-9}$	∞	75,6	1,314	3,19
	C_{29}	25 cm³ Inhalt, aus	,,	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	∞	74,4	1,337	3,23
	C_{34}	gewöhnlichem Glas.	8.XII.10	$2{,}12 \cdot 10^{-9}$	∞	78,8	1,262	3,22
	C_{33}		,,	$2{,}18 \cdot 10^{-9}$	∞	77,0	1,291	3,19
	C_{31}		,,	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	∞	77,6	1,281	3,23
	C_{32}		,,	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	∞	77,2	1,290	3,24
	C_{35}	desgl., aus Jenenser	28.I.11	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	471,3	82,5	1,205	3,14
	C_{36}	Geräteglas.	,,	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	266,1	90,7	1,095	3,22
	C_{37}		,,	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	291,4	90,5	1,097	3,12
	C_{29}		,,	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	285,0	90,1	1,101	3,20
	C_{38}		,,	$2{,}17 \cdot 10^{-9}$	311,0	87,0	1,142	3,15
	C_{40}		,,	$2{,}20 \cdot 10^{-9}$	310,7	87,0	1,142	3,11
	C_{25}	desgl., gewöhnliches Glas.	2.VII.10	$2{,}23 \cdot 10^{-9}$	∞	90,7	1,094	3,87
	C_{41}		28.I.11	$2{,}22 \cdot 10^{-9}$	∞	92,1	1,079	3,83
	C_{33}		8.XII.10	$2{,}18 \cdot 10^{-9}$	∞	93,0	1,067	3,85
	C_{32}		,,	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	∞	95,4	1,040	3,81
	C_{26}		28.I.11	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	∞	97,7	1,016	3,76
	C_{35}	desgl., Jenenser Geräteglas.	,,	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	∞	96,6	1,027	3,79
	C_{39}		,,	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	∞	96,5	1,029	3,81
	C_{37}		,,	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	∞	96,6	1,027	3,79
	C_{38}		,,	$2{,}17 \cdot 10^{-9}$	∞	94,7	1,048	3,81
	C_{42}		,,	$2{,}20 \cdot 10^{-9}$	∞	93,5	1,061	3,80
	C_{16}	Kölbchen aus Jenenser	27.II.10	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	94,2	1,053	3,80
	C_{15}	Geräteglas.	,,	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	94,0	1,056	3,81
	C_{17}		,,	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	94,3	1,052	3,80
	C_{39}	Curiesches Gefäß, 25 cm³	28.I.11	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	48,0	312,0	0,312	3,83
	C_{35}	Inhalt, aus Jenenser	,,	$2{,}14 \cdot 10^{-9}$	43,7	331,0	0,294	3,88
	C_{36}	Geräteglas.	,,	$2{,}13 \cdot 10^{-9}$	47,2	319,0	0,305	3,79
	C_{38}		,,	$2{,}17 \cdot 10^{-9}$	44,5	324,4	0,300	3,85
	C_{25}	desgl., gewöhnliches Glas.	2.VII.10	$2{,}23 \cdot 10^{-9}$	∞	90,2	1,100	3,89
	C_{15}	Kölbchen aus Jenenser	27.II.10	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	92,0	1,077	3,88
	C_{16}	Geräteglas.	,,	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	91,8	1,078	3,89
	C_{17}		,,	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	93,3	1,061	3,83
Großer Zylinder	C_{30}	Curiesches Gefäß, 25 cm³ Inhalt, aus gewöhnlichem Glas.	6.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	∞	92,8	1,067	3,76
	C_{50}		20.V.11	$2{,}26 \cdot 10^{-8}$	38,6	36,2	2,750	3,83
	C_{49}	desgl., Jenenser Geräteglas,	,,	$2{,}29 \cdot 10^{-8}$	43,2	32,3	3,086	3,84
	C_{48}		,,	$1{,}15 \cdot 10^{-8}$	63,0	47,2	2,113	3,87
	C_{47}		,,	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	70,4	42,9	2,320	3,91
	C_{43}	Kölbchen aus Jenenser Geräteglas.	18.V.11	$2{,}26 \cdot 10^{-9}$	137,0	143,9	0,683	3,89
	C_{49}	Curiesches Gefäß, 25 cm³	20.V.11	$2{,}29 \cdot 10^{-8}$	∞	9,2	10,850	3,74
	C_{48}	Inhalt, aus Jenenser	,,	$1{,}15 \cdot 10^{-8}$	∞	18,3	5,460	3,75
	C_{47}	Geräteglas.	,,	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	∞	18,1	5,520	3,84
	C_{30}	desgl., gewöhnliches Glas.	6.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	∞	91,1	1,085	3,83
	C_{33}	desgl., Jenenser Geräteglas.	8.XII.10	$2{,}18 \cdot 10^{-9}$	∞	92,8	1,064	3,85
	C_{32}		,,	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	∞	94,1	1,049	3,84
	C_{26}	desgl., gewöhnliches Glas.	7.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	∞	91,6	1,078	3,81
	C_{30}		6.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	41,6	325,4	0,293	3,86
	C_{33}	desgl., Jenenser Geräteglas.	8.XII.10	$2{,}18 \cdot 10^{-9}$	41,6	330,5	0,288	3,88
	C_{53}	desgl., gewöhnliches Glas.	20.VII.11	$2{,}23 \cdot 10^{-9}$	94,2	174,9	0,558	3,89
	C_{32}	desgl., Jenenser Geräteglas.	8.XII.10	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	48,5	298,9	0,320	3,84
	C_{26}	desgl., gewöhnliches Glas.	7.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	43,4	317,2	0,301	3,83
	C_{30}		6.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	49,4	281,3	0,341	3,88
	C_{33}	desgl., Jenenser Geräteglas.	8.XII.10	$2{,}18 \cdot 10^{-9}$	46,3	309,2	0,310	3,83
	C_{32}		,,	$2{,}15 \cdot 10^{-9}$	48,7	297,0	0,320	3,86
	C_{26}	desgl., gewöhnliches Glas	7.VII.10	$2{,}24 \cdot 10^{-9}$	47,7	296,0	0,324	3,80
	C_{16}	Kölbchen aus Jenenser Geräteglas.	27.II.10	$2{,}19 \cdot 10^{-9}$	∞	92,1	1,072	3,87
	C_{47}	Curiesches Gefäß, 25 cm³	20.V.11	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	35,7	76,4	1,296	3,82
	C_{48}	Inhalt aus Jenenser Geräteglas.	,,	$1{,}15 \cdot 10^{-8}$	39,2	70,1	1,413	3,80
	C_{22}	desgl., 50 cm³ Inhalt, gewöhnliches Glas.	14.VI.10	$2{,}25 \cdot 10^{-9}$	∞	89,3	1,106	3,88
	C_{50}	desgl., 25 cm³ Inhalt,	20.V.11	$2{,}26 \cdot 10^{-8}$	18,8	69,5	1,426	3,80
	C_{47}	Jenenser Geräteglas.	,,	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	47,4	60,0	1,654	3,83
	C_{49}		,,	$2{,}29 \cdot 10^{-8}$	15,2	82,3	1,200	3,86

variieren, in Gefäßen von verschiedenem Glas, Jenaer Geräteglas und gewöhnlichem Glas, aufbewahrt. Unsere Versuche bestätigen also den Befund von Frau Curie nicht. Ebensowenig konnten wir eine Abnahme des Radiumgehaltes selbst im Laufe der Beobachtung feststellen.

Die Versuche mit dem kleinen Zylinder zeigen im wesentlichen das gleiche. Der geringe Inhalt derselben machte die Anwendung der Auskochmethode unmöglich. Auch konnte bei den Curieschen Gefäßen ein so gutes Durchspülen wie bei dem großen Zylinder nicht statthaben.

Über den Grund der Differenz zwischen dem Curieschen und unserem Resultat läßt sich ohne weiteres mit Sicherheit nichts sagen. Man könnte vermuten, daß die Natur des Radiumpräparates mitspricht. Frau Curie hat bei ihren Lösungen reines Radiumchlorid verwandt, denen sie, wie schon eingangs erwähnt, um die Haltbarkeit zu erhöhen, Bariumchlorid zusetzt. Sie gibt ausführlich an, wie sie das Salz gewonnen und verwandt hat. Unser Präparat war ein Radiumbariumbromidpräparat und war wohl nicht von der Reinheit wie das Curiesche. Es läßt sich allerdings schwer übersehen, wie weit dies hier eine Rolle spielen kann. Frau Curie benutzt für ihre Messungen Lösungen von der Stärke 10^{-6} g *Ra* met. Die meisten der unserigen waren von der Größenordnung 10^{-9} g *Ra* met., also tausendfach geringer. Hierin liegt auch der Grund, weshalb bei unseren Messungen die einzelnen Werte stärker als bei den Curieschen schwanken. Bei den schwächeren Lösungen, d. h. also bei geringeren Emanationsmengen im Ionisationsgefäß, kommt die Natur der α-Strahlung als inkonstante Ionisationsquelle besser zum Vorschein als bei großen Emanationsmengen von stärkeren Präparaten. Um volle Klarheit zu bekommen, haben wir Versuche mit den Lösungen C_{47}–C_{50} angestellt, die etwa fünf- bzw. zehnfach höheren Gehalt hatten. Hier zeigten sich experimentelle Schwierigkeiten. Das Elektrometer war in der benutzten Anordnung zu empfindlich, so daß bei den in Rede stehenden Versuchen die Durchgangszeiten des Blättchens durch die Skala nur wenige Sekunden betrugen. Ein Ablesungsfehler von einigen Zehnteln Sekunden ist prozentual bedeutend und verdeckt, was man beobachten will. Die Versuche sollen mit herabgeminderter Elektrometerempfindlichkeit wiederholt werden.

Für den kleinen Zylinder des Elektrometers erhalten wir von 1 Curie den Strom

$$i = 3{,}19 \cdot 10^6 \text{ E.S.E.},$$

und für den großen

$$i = 3{,}84 \cdot 10^6 \text{ E.S.E.}$$

als Mittelwerte.

Duane und Laborde[1]) haben im Anschluß an die Curieschen Versuche die Abhängigkeit des Stromes von den Dimensionen des Ionisationsgefäßes bestimmt. Sie finden, daß für den Strom in diesem nur das Verhältnis von Oberfläche und Volumen maßgebend ist. Als empirische Formel, die den experimentell ermittelten Strom für die Curieschen Normallösungen sehr exakt in Ionisationsgefäßen der verschiedensten Größen berechnen läßt, geben sie an

$$I = 13{,}15\left(1 - 0{,}572\,\frac{S}{V}\right),$$

wobei S die Oberfläche und V das Volumen derselben ist. Der Strom I bezieht sich auf die Emanation, die 1 g *Ra* met. pro Sekunde entwickelt. Um den Strom auf die Emanation 1 Curie zu beziehen, haben wir mit $\frac{1}{\lambda} = 479600$ zu multiplizieren.

Wenn wir die oben angegebenen Maße unserer Elektrometerzylinder benutzen, gibt die vorstehende Formel für unseren kleinen Zylinder für 1 Curie

$$i = 3{,}16 \cdot 10^6 \text{ E.S.E.}$$

und für den großen

$$i = 3{,}99 \cdot 10^6 \text{ E.S.E.}$$

Ein Vergleich dieser auf Grund der Curieschen Versuche aus der Duane und Laborde-schen Formel berechneten Zahlen und den unserigen, $3{,}19 \cdot 10^6$ und $3{,}84 \cdot 10^6$, zeigt, daß zwar unsere Werte sich der Formel nicht streng fügen, daß aber die Übereinstimmung mit den Curieschen eine so große ist, wie man sie nach den bisherigen Erfahrungen nicht erwarten konnte.

1) W. Duane und A. Laborde, Le Radium **7**, 162, 1910.

Gießen, Physikal. Institut, Dezember 1911.

(Eingegangen 21. Dezember 1911.)

Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Sonnenlichts.

Von H. Dember.

Herr Lenard hat gefunden, daß kurzwelliges Licht die elektrische Leitfähigkeit eines durchstrahlten Gasvolumens erhöht. Dabei werden die wirksamen Lichtstrahlen absorbiert und, gerade wie bei der lichtelektrischen Wirkung an festen Körpern, Elektronen frei, während positive Ionen zurückbleiben. Bei Gasen unter höherem Druck entstehen daher nach Anlagerung der Elektronen an neutrale Gasteilchen Ionen beiderlei Vorzeichens.

Diese bisher nur für künstliche Lichtquellen nachgewiesene Erscheinung kann in den höheren Schichten der Atmosphäre — im Absorptionsgebiete der ultravioletten Sonnenstrahlen — besonders stark auftreten. Von tatsächlichen Beobachtungen spricht dafür besonders das mehrfach gemessene Anwachsen der Ionenstrahlen in den oberen Schichten.

Für Höhen von etwa 3000 m liegen Messungen der absoluten Leitfähigkeit über einen längeren Zeitraum nur in sehr geringer Zahl vor. Bei der Ausführung solcher Beobachtungen ist im Absorptionsbereiche der Strahlen eine tägliche Periode der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten. Eine Vermutung, die schon von Herrn Gerdien, Gockel u. a. ausgesprochen worden ist. Außer der Leitfähigkeit gibt aber auch der Gang des Verhältnisses E_-/E_+, wo E_- und E_+ die im m³ enthaltene, in elektrostatischen Einheiten gemessene elektrische Ladung negativen und positiven Vorzeichens bedeutet, ein Urteil darüber, ob der Ionengehalt, wie er in der Atmosphäre hauptsächlich durch die radioaktiven Stoffe der Erdrinde bedingt ist, noch durch einen von außen her wirkenden Ionisator vermehrt wird. Der Quotient E_-/E_+ ist bisher mit wenigen Ausnahmen < 1 gefunden worden und auch bei den unten angeführten Messungen ist er meist < 1.

Die lichtelektrische Wirkung auf ein Gas vermehrt die Zahl der positiven und negativen Ionen pro Volumeneinheit um den gleichen Betrag. Es sei dieser Betrag z. B. gleich b. Findet daher die Messung der Ionenzahl im Bereiche der Ionisation durch ultraviolettes Licht statt, so ist zu erwarten, weil

$$E_-/E_+ \lessgtr \frac{E_- + b}{E_+ + b}$$

ist, daß der Quotient E_-/E_+ anwachsen und in derselben Weise wie die Intensität des ultravioletten Lichtes zunehmen wird.

Die außerordentlich günstige Wetterlage des Sommers 1911, der durch geringe Niederschläge und starke Sonnenstrahlung ausgezeichnet war, gab die Veranlassung, derartige Parallelbeobachtungen zwischen Ionengehalt und ultravioletter Sonnenstrahlung in größerer Höhe in der Schweiz — allerdings nur während eines Zeitraumes von zwei Wochen — auszuführen.

Als Ionenzähler kam ein Ionenaspirator nach Prof. Ebert zur Verwendung, der mit Wulfschem Elektrometer und einem Rosenmüllerschen Anemometer zur Bestimmung der vom Aspirator geförderten Luftmenge versehen war. Die Kapazität des der Zerstreuung ausgesetzten Systems beträgt 16,6 cm. Zur Messung der Intensität der ultravioletten Lichtstrahlen diente ein Aktinometer, das in seinen wesentlichen Teilen mit der Konstruktion des Elster-Geitelschen Zinkkugelphotometers übereinstimmte[1]). Nur waren wegen ihrer geringeren und langsameren lichtelektrischen Ermüdung, sowie wegen der größeren Konstanz der Anfangswerte Scheiben aus Magnalium von 2,6 cm Durchmesser als lichtelektrisch empfindliche Substanz gewählt worden und keine amalgamierten Zinkkugeln. Vor jedem Versuch wurde durch Schaben der Magnaliumplatte eine frische Oberfläche hergestellt und stets die mit einer Stechuhr gemessenen Zeiten zweier so kurz als möglich hintereinander ausgeführter Beobachtungen zum Mittel vereinigt. An Stelle des Aluminiumblattelektroskops des Zinkkugelphotometers diente ein Lutzsches Fadenelektrometer mit Temperaturkompensation zur Messung der Zerstreuungsgeschwindigkeit der negativen Ladung.

In den folgenden Tabellen und Kurven sind die Resultate aus sechs hintereinanderliegenden Beobachtungstagen zusammengestellt, und zwar sind die Messungen der ersten drei Tage am Ende des Val d'Arolla im Wallis in einer Seehöhe von 2000 m, die anderen auf der nahen Cabane de Bertol[2]) in 3420 m Höhe angestellt. Gleichzeitig mit der Ionenzahl und der Strahlungsintensität wurde die relative Feuchtigkeit an einem Haarhygrometer und der Luftdruck an einem kompensierten Aneroid abgelesen.

In den Tabellen bedeutet, wie oben erwähnt, E_+ die Ladung der positiven Ionen im m³, E_- die entsprechende negative Ladung. I ist die in willkürlichen Einheiten gemessene Intensität der ultravioletten Sonnenstrahlung, sie ist gleichgesetzt $\frac{1}{t} \cdot 10^3$, wo t die Zeit bedeutet, während der eine bestimmte Menge negativer Elektrizität durch die Wirkung des ultravioletten Sonnenlichts zerstreut wird, d. h. $\frac{1}{t}$ ist der Stärke des lichtelektrischen Stromes proportional. φ ist die am Aktinometer direkt in Graden abgelesene Höhe der Sonne über dem Horizon f bedeutet die relative Feuchtigkeit.

Wie jede einzelne Kurve erkennen läßt, existiert ein ausgesprochener Parallelismus zwischen dem Verlauf von E_-/E_+ und dem von I. Zu diskutieren bleibt nur der Einfluß von f auf E_-/E_+. Eine Abhängigkeit der Ionenzahl von der relativen Feuchtigkeit ist von den

1) Den Herren Elster und Geitel danke ich bestens für die leihweise Überlassung eines Instrumentes, das als Muster diente.

2) Der Abteilung Neufchâtel des Schweizer Alpen-Clubs bin ich für die mir erwiesene Gastfreundschaft zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1.

27. August 1911 — Mayens d'Arolla — Seehöhe 2000 m

Tageszeit[1]	E_-	E_+	$\frac{E_-}{E_+}$	$I = \frac{1}{t} \cdot 10^3$	φ	° C	f in Proz.	Bemerkungen
9h 02m a. m.				94,3	33,1°	13,5	44	Barometerstand $b = 595,5$ mm.
9 21	0,44	0,60	0,73					
10 32				133,3	46,0	12,5	52	Ganz klar ohne jede sichtbare Kondensationserscheinung während des ganzen Tages.
10 52	0,63	0,73	0,86					
11 06				138,9	49,6			
11 57	0,57	0,62	0,92			15,8	43	
12 11 p. m.				142,8	54,3			
1 52	0,61	0,69	0,88			16,9	40	
2 06				127,9	49,6	17,0	42	
2 52	0,47	0,56	0,84			16,5	44	
3 09				105,2	41,7	16,3	41	
3 50	0,57	0,75	0,76					$b = 597,0$ mm.
4 07				84,7	32,9	16,7	41	
5 18	0,49	0,71	0,69			14,0	41,5	
5 26								Sonne verschwindet.

1) Mitteleurop. Zeit.

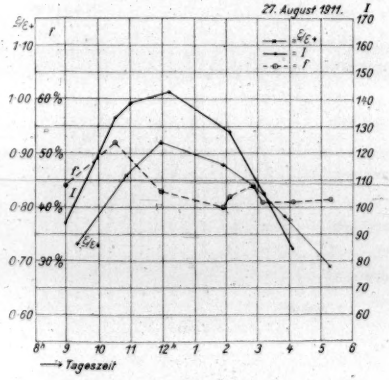


Fig. 1.

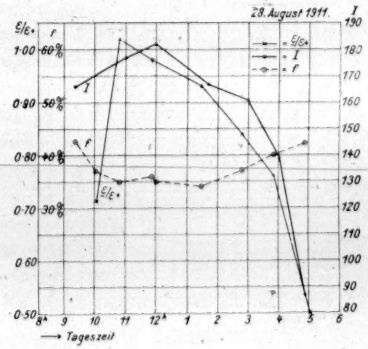


Fig. 2.

Tabelle 2.

28. August 1911 — Mayens d'Arolla

9h 22m a. m.				166,0	35,6°	16	42,5	Absolut klarer Tag ohne jede sichtbare Kondensationserscheinung.
10 03	0,54	0,76	0,71			18	37,5	
10 48	0,55	0,54	1,02			19,7	35	
11 01				177,0	48,6			
11 51	0,68	0,69	0,98			20,0	36	
12 00				182,0	53,3	19,0	35	
1 29 p. m.	0,62	0,67	0,93			21,0	34	
1 42				166,8	51,3			
2 48	0,59	0,71	0,84			19,5	37	$b = 597$ mm.
3 00				161,0	42,8			
3 51	0,56	0,74	0,76			19,0	40	
4 02				139,0	32,9			
4 52				87,0	24,9	17,0	42	
5 01	0,32	0,64	0,50					

Tabelle 3.

29. August 1911 — Mayens d'Arolla

Tageszeit	E_-	E_+	$\frac{E_-}{E_+}$	$I = \frac{1}{t} \cdot 10^3$	φ	° C	f in Proz.	Bemerkungen
7h 46m a. m.	0,52	0,54	0,96			9	83	$b = 598{,}6$ mm.
8 45				113,5	28,9°	15	59	8h 30m Sonne kommt ins Tal.
8 57	0,54	0,47	1,15			16	50	
10 02				167,0	40,1			
10 53	0,56	0,55	1,02			20,2	29,5	
11 09				189,0	49,0			
12 02 p. m.				196,0	52,9			
1 27				167,0	52,0			
1 38	0,68	0,57	1,19			19,3	31	
2 54	0,38	0,47	0,81	159,0	41,5	19,5	33,5	
3 06				116,0	32,9			
4 02								
4 47	0,37	0,54	0,67	73,0	23,1	17,8	37,5	
5 00								
5 18				50,0	19,9			
5 29	0,53	0,61	0,87					
5 32						16,2	41,5	5h 23m Sonne verschwindet.
6 51	0,32	0,41	0,78			13,3	50	

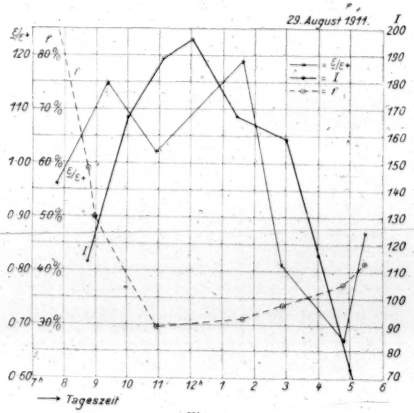


Fig. 3.

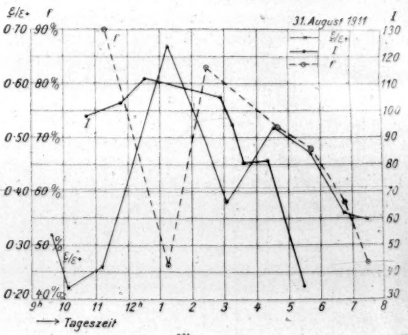


Fig. 4.

Tabelle 4.

31. August 1911 — Cabane de Bertol — Seehöhe 3420 m

9h 37m a. m.	0,18	0,57	0,32			2,8	89	$b = 510{,}5$ mm.
10 07	0,11	0,50	0,22			5,2	88	In der Nacht vorher, um 2 Uhr kurzes, heftiges Gewitter.
10 43				98,0	45,7°			
11 18	0,16	0,61	0,26			7,0	70	Vereinzelte Kumuluswolken.
11 49				103,0	51,9			
12 32 p. m.				112,0	53,0			
1 15	0,39	0,58	0,67			12,9	47	
2 26	0,20	0,41	0,49			17,0	83	Eine einzelne Wolke vor der Sonne.
2 54				105,0	42,7			
3 04	0,25	0,65	0,38					
3 15				95,0	39,3			
3 38				80,5	36,3			Ganz klar.
4 20				81,4	29,2			
4 32	0,36	0,69	0,52			4,8	72	
5 28				35,0	15,0			Windig, aber ganz klar.
5 42	0,24	0,51	0,47			3,9	68	
6 35				0	6,5			
6 44	0,23	0,64	0,36			3,0	58	
7 27	0,25	0,72	0,35			3,0	47	

Tabelle 5.

1. September 1911 — Cabane de Bertol

Tageszeit	E_-	E_+	$\frac{E_-}{E_+}$	$I = \frac{1}{t} \cdot 10^3$	φ	°C	f in Proz.	Bemerkungen
7h 50m a. m.				62,2	19,6°	5,0	29	Absolut klarer Tag.
7 57				93,0	20,8			$b = 511{,}9$ mm.
8 17	0,09	0,69	0,13			5,5	28	
8 57				130,0	31,6			
9 20	0,05	0,80	0,06			6,8	25,5	$b = 512{,}0$ mm.
10 47				172,0	46,4			
11 07	0,23	0,72	0,32			9,0	28	
12 18 p. m.				176,0	52,3			
12 35	0,20	0,51	0,39			12,2	25	$b = 514{,}0$ mm.
2 14				122,5	47,0			
2 29	0,33	0,73	0,45			7,2	29	
3 35				122,5	36,0			
3 48	0,23	0,89	0,26			7,6	31,5	
5 04				84,2	20,5			
5 18	0,23	0,70	0,33			5,6	59	$b = 513{,}5$ mm.
5 50				30,7	13,5			
6 00				14,6	10,5			
6 58	0,10	0,55	0,18				49	
7 00								Sonne geht unter.

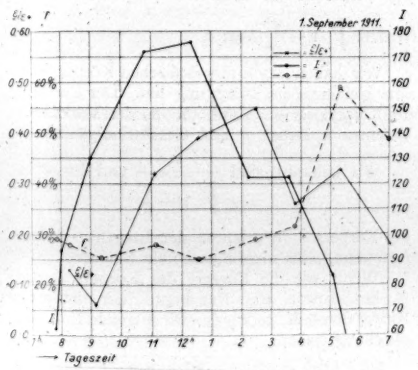


Fig. 5.

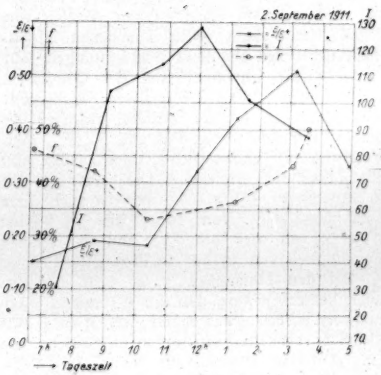


Fig. 6.

Tabelle 6.

2. September 1911 — Cabane de Bertol

6h 42m a. m.	0,10	0,66	0,15			5,9	46	Absolut klar, während des ganzen Tages.
7 30				30,2	16,5°			
8 41	0,14	0,72	0,19			8,2	42	$b = 514{,}2$ mm.
9 07				104,0	32,3			
10 23	0,14	0,78	0,18			11,8	33	
10 47				114,0	46,0			
11 57	0,21	0,66	0,32					
12 00				128,0	52,1			
1 15 p. m.	0,28	0,67	0,42			13,7	36,5	
1 36				101,0	50			
3 08	0,27	0,53	0,51			11,6	43	$b = 515{,}0$ mm.
3 35				87,0	35,5	9,9	50	
4 55	0,29	0,89	0,33					

meisten Beobachtern gefunden worden. Mit stark wachsender relativer Feuchtigkeit nimmt der Gehalt an Ionen ab und zwar so, daß die Zahl der negativen Teilchen stärker beeinflußt wird als diejenige der positiven, es wird also mit wachsender Feuchtigkeit E_-/E_+ kleiner. Für die großen Änderungen des Feuchtigkeitsgrades ist dies auch aus Kurve 4 deutlich erkennbar. Für Variationen bei geringen Feuchtigkeitsgraden zeigen aber z. B. Messungen des Herrn Gockel[1]), daß der Einfluß der relativen Feuchtigkeit gering ist und erst bei über 80 Proz. hervortritt. So findet er z. B. bei

f	E_+	E_-
< 40 Proz.	0,25	0,21
50—60 „	0,28	0,22
70—80 „	0,28	0,20
90—100 „	0,22	0,13

Hiermit in Übereinstimmung steht der Verlauf der Kurve 4, der zwischen $4^1/_2{}^h$ und 7^h zeigt, daß trotz abnehmender Feuchtigkeit auch E_-/E_+ kleiner wird. Kurve 2 ergibt zwischen $10^1/_2{}^h$ und $2^1/_2{}^h$ eine fast konstante relative Feuchtigkeit und trotzdem einen starken Anstieg von E_-/E_+ und dann einen langsamen Abfall. Noch deutlicher als diese Beobachtungen läßt Kurve 5 die Unabhängigkeit des Quotienten E_-/E_+ vom Verlauf der relativen Feuchtigkeit erkennen. Die letztere variierte zwischen 8^h und 3^h nur sehr wenig, während E_-/E_+, dem Verlauf von I entsprechend, stark anstieg und ein Maximum erreichte. Die Messung am 2. September — Fig. 6 — beweist auch diese Unabhängigkeit. Von $10^1/_2$ bis 3^h wächst E_-/E_+ von 0,18 bis 0,51 und die relative Feuchtigkeit von 33 auf 50 Proz.

Bei den Messungen 3, 4, 5, 6 erscheint noch bemerkenswert, daß E_-/E_+ seinen Maximalwert zeitlich etwas später erreicht als I, was vielleicht vertikalen Luftströmungen zuzuschreiben ist. Auffällig ist weiter die geringe Zahl negativer Ionen bei der Cabane de Bertol im Verhältnis zu der in Arolla gefundenen Menge, während die Zahl positiver Ionen an beiden Orten nicht wesentlich voneinander verschieden ist. Dieser Befund scheint mir dadurch eine Erklärung zu finden, daß die Hütte, bei welcher beobachtet wurde, vollständig von großen Gletschern und Schneefeldern umgeben ist. Wie Herr Benndorf[2]) festgestellt hat, zeigt Eis keinen in Betracht kommenden lichtelektrischen Effekt, der aber nach den Beobachtungen der Herren Elster und Geitel an trockenen Gesteinsmassen, wie sie in der Umgebung von Arolla vorhanden sind, sehr wohl eine Rolle spielen und die größere Zahl negativer Ionen hervorrufen kann.

Schließlich habe ich mit meinem Dank zu bemerken, daß die Mittel zur Beschaffung des Ionenaspirators und des Aktinometers von der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig zur Verfügung gestellt worden sind.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1911.

(Eingegangen 23. Dezember 1911.)

1) A. Gockel, Met. Zeitschr. **25**, 9, 1908.
2) H. Benndorf, Wien. Ber. **109**, 695, 1900.

Über die Invarianz von p und $\frac{T}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$ bei Lorentz-Transformation.

Von K. Schaposchnikow.

In der gegenwärtigen Bemerkung legen wir den folgenden Beweis der Invarianz bei der Lorentz-Transformation des Druckes p und das Verhältnis der absoluten Temperatur T zur Wurzel $\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}$ vor:

Wir haben einen physikalischen Körper, der eine gleichmäßige Bewegung hat. Der Zustand des Körpers sei eine Funktion von drei Variablen: Volumen v, Druck p und Geschwindigkeit q.

Wie bekannt, sind $\frac{v}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$ und Entropie des Körpers S Invarianten der Lorentz-Transformation, oder vierdimensionale Skalaren.

Wenn wir die Energie des Körpers durch E bezeichnen, die Resultante der äußeren Kräfte durch K, so werden wir folgende Energiegleichung haben:

$$\frac{dE}{dt} = qK - p\frac{dv}{dt} + T\frac{dS}{dt}.$$

Wir machen auf die folgende Tatsache aufmerksam: die Dynamik des Relativitätsprinzips schließt nicht den Umstand aus, daß auf den sich in gleichmäßiger Bewegung befindenden Körper eine resultierende Kraft wirkt, die nicht gleich Null ist. Das kommt davon, daß der Impuls des bewegten Körpers eine Funktion des Zustandes des Körpers ist, d. h. er hängt nicht nur von q, sondern auch von p und v ab. Aber wie bekannt, ist die Abgeleitete nach der Zeit des Impulses gleich der Resultante der äußeren Kräfte; wenn v und p sich verändern und q konstant bleibt, dann muß sich auch der Impuls verändern, und somit bekommen wir eine Resultante, die nicht gleich Null ist.

Die Kraft, die auf Volumeneinheit wirkt, ist K. Wir bezeichnen ihre Komponente nach v den Koordinatenachsen x, y, z des dreidimensionalen Raumes durch X, Y, Z. Der Energiezuwachs der Volumeneinheit ist $\frac{1}{v} \cdot \frac{dE}{dt}$. Multiplizieren wir diese Größe mit $\frac{i}{c}$, wo $i = \sqrt{-1}$, c die Lichtgeschwindigkeit ist, dann bekommen wir $U = \frac{i}{cv} \cdot \frac{dE}{dt}$.

X, Y, Z, U sollen die Komponenten des vierdimensionalen Vektors I. Art, „Kraft", nach den Koordinaten $x, y, z, u = ict$ sein. Das skalare Produkt zweier Vektoren I. Art ist eine Invariante der Lorentz-Transformation. Wir nehmen einen unendlich kleinen Vektor I. Art mit Komponenten dx, dy, dz, du und bilden ein skalares Produkt dieses Vektors und des Vektors (X, Y, Z, U)

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz + U\,du = d\Phi,$$

hier ist $d\Phi$ eine Invariante. Setzen wir

$$U = \frac{i}{cv} \cdot \frac{dE}{dt}$$

ein, und machen darauf aufmerksam, daß $X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = \frac{1}{v}\, qK\,dt$, so bekommen wir:

$$\frac{p\,dv - T\,dS}{v} = d\Phi.$$

Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit

$$\frac{v}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}},$$

so erhalten wir dann eine neue Invariante:

$$\frac{p\,dv - T\,dS}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Setzen wir voraus, daß unser Körper sich zuerst adiabatisch verhält, d. h. $dS = 0$, dann isochorisch, d. h. $dv = 0$ ist, dann ersehen wir, daß $\frac{p\,dv}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$ und $\frac{T\,dS}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$ einzeln vierdimensionale Skalaren sein müssen, und daraus folgt, weil $\frac{v}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$ und S Invarianten sind, daß p und $\frac{T}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$ auch Invarianten sein müssen.

Moskau, Dezember 1911.

(Eingegangen 17. Januar 1912.)

Über Perioden der Erdbebenwellen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Friedrich Roesener.

Meine Untersuchungen im Geophysikalischen Institut zu Göttingen über die Perioden der sinuidalen Erdbebenwellen unter besonderer Berücksichtigung der Nachläuferwellen, die in einer Dissertation noch näher dargelegt werden sollen, hatten kurz folgende Ergebnisse:

1. Im allgemeinen ist an einer Station fern vom Herd der zeitliche Periodenverlauf bei einem Erdbeben derart, daß die Periode von kleinen Werten zu Beginn des Bebens auf einen Maximalwert steigt, um dann wieder ebenso abzunehmen und endlich für lange Zeit, oft stundenlang, bis zum Schluß der Bebenaufzeichnung durch die Seismographen in den sogenannten Nachläufern konstant zu bleiben.

2. Alle untersuchten Beben ließen sich nach der in ihren Nachläufern am häufigsten beobachteten Periode im wesentlichen in zwei große Gruppen einteilen, nämlich in Beben, die eine Periode von ca. 12 sec und solche, die eine Periode von ca. 18 sec als Häufungsstelle aufwiesen. Hierdurch ist zugleich der Beweis erbracht, daß die Periodenkonstanz in den Nachläufern keineswegs durch eine sogenannte Stationsschwingung hervorgerufen wurde.

3. Eine Abhängigkeit der beobachteten Nachläuferperiode nur von der Epizentralentfernung besteht nicht. Das läßt besonders deutlich die große Zahl der japanischen bzw. mexikanischen Beben erkennen. Bei ungefähr gleicher Epizentralentfernung zeigen die japanischen Beben in den Nachläufern eine ausgesprochene Häufungsstelle um die Periode 12 sec, die mexikanischen Beben dagegen eine ausgesprochene Häufungsstelle um die Periode 18 sec.

4. Eine Eintragung der Resultate in betreff der Nachläuferperiode in eine Weltkarte ergab eine gewisse Abhängigkeit der beobachteten Nachläuferperiode von der geographischen Lage des Epizentrums. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe der Nachläuferperioden Angaben über die vermutliche Lage des Herdes zu machen.

5. Unter Umständen scheint auch die Beben-

stärke einen Einfluß auf die Nachläuferperiode auszuüben. Wenigstens weisen hierauf einige sibirische Beben hin, indem nämlich die besonders heftigen von ihnen bei ca. 18-sec-Periode eine Häufungsstelle, die weniger heftigen dagegen eine Häufungsstelle bei ca. 12-sec-Periode aufweisen.

6. Für die Maximalwellen ergaben sich bei den untersuchten Beben die Perioden 12 sec und 18 sec als die häufigsten. Im übrigen zeigen die Maximalwellen mit den Nachläuferwellen für die einzelnen Beben hinsichtlich der Periode große Analogie; ein Ausdruck hierfür ist, daß bei demselben Beben die Periodenmittelwerte der Nachläufer und Maximalwellen einander gleich sind.

7. Für die ersten und zweiten Vorläufer ließ sich eine ähnliche Beziehung wie die für die Nachläuferwellen festgestellte Abhängigkeit der Periode von der geographischen Lage des Epizentrums nicht nachweisen.

8. Innerhalb der ersten bzw. zweiten Vorläufer erscheint für die einzelnen Beben mit wenigen Ausnahmen die Periode im ganzen konstant.

9. In den ersten Vorläufern sind Perioden von ca. 6 sec und 12 sec als häufigste beobachtet. Gelegentlich trat auch Periode 18 sec ein wenig hervor.

10. In den zweiten Vorläufern sind gleichfalls Perioden von ca. 6 sec, 12 sec, sowie auch 18 sec als die häufigsten beobachtet. Neben diesen machten sich vor allen Dingen zu Beginn der zweiten Vorläufer ganz lange Perioden bemerkbar, unter denen eine Periode von ca. 30 sec besonders häufig vorkam.

11. Das Verhältnis der in den zweiten Vorläufern und der in den ersten Vorläufern am häufigsten beobachteten Periode ist für die einzelnen Beben nahezu konstant; sein Wert ist im Mittel etwa 1,9.

12. Die Gegenpunktswellen, das sind diejenigen Wellen, die durch den Gegenpunkt des Bebenherdes gegangen sind, weisen für alle Beben eine mittlere Periode von 18 sec auf.

Göttingen, den 25. Januar 1912.

(Eingegangen 26. Januar 1912.)

BESPRECHUNGEN.

W. Trabert, Lehrbuch der kosmischen Physik. gr. 8. X u. 662 S. mit 149 Figuren und 1 Tafel. Leipzig, B. G. Teubner. 1911. M. 20.—, gebunden M. 22.—

In fünf Abschnitten behandelt der bekannte Verfasser eine erste Orientierung über die Gestalt der Erde und ihre Stellung im Weltall, die Bewegungserscheinungen im Weltall, den Strahlungsvorgang und seine Beeinflussung durch die Atmosphäre, den Energieaustausch und die Energieverwandlungen im Weltall, sowie die Entwicklung des Weltalls; an diese Bearbeitung schließt sich dann noch eine Schlußbetrachtung über das Weltbild des naiven Naturbeschauers und des modernen Naturbeobachters.

Was dem Buche speziell eigentümlich ist, ist die Gründlichkeit und das Geschick, mit denen der Verfasser überall auf die logischen Grundlagen unserer Vorstellungen eingeht. Im besonderen die Einleitung (die Grundlagen und Grundbegriffe der physikalischen Weltbetrachtung) ist aus diesem Grunde beachtenswert.

Wenn in Einzelheiten Ungenauigkeiten oder Mißverständnisse unterlaufen, oder die Darstellung nicht ganz dem gegenwärtigen Stande des Forschungszweiges entspricht, so ist diese Feststellung kein Tadel für das Buch. Wer sich über ein spezielles Gebiet unterrichten will, wird ja kein Lehrbuch der kosmischen Physik zur Hand nehmen, sondern die umfangreiche Literatur des Spezialgebietes. So sind bei dem Kapitel über Luftwogen, wie über Tromben und Tornados die neueren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Auch in der Seismik könnten vielleicht neuere Anschauungen noch stärker betont werden. Die Erdbebenkurven S. 360 sind nicht recht zur Demonstration geeignet.

Bei der Luftelektrizität ist noch die ursprünglich so aussichtsreiche Wilson und Gerdiensche Theorie vertreten. Nach dieser Theorie wird die negative Ladung der durch den Vertikalstrom fortgesetzt entladenen Erde regeneriert durch den Regen, welcher der Erde negative Ladung zuführt. Neuere Untersuchungen, z. B. Simpson, Nature 1910, haben aber gezeigt, daß der Regen überwiegend positiv geladen ist! Auch hat wohl nur der Wunsch, ein Gesamtbild zu geben, wo unsere Kenntnisse hierfür noch nicht ausreichen, dazu geführt, daß „durch eine erhöhte Leitfähigkeit der Luft mehr negative Ionen zur (negativ geladenen! Ref.) Erde wandern". (S. 594, Abs. 1.)

Beim Erdmagnetismus würden bei einer zweiten Auflage wohl die Birkeland- und Størmerschen Arbeiten einen breiten Platz einnehmen.

Diese kleinen Mängel scheinen bei einem umfassenden Gesamtbild unvermeidlich aus dem Grunde, weil es keinem Menschen möglich sein kann, alle Sondergebiete, die heute jedes für sich von einer so großen Anzahl von Forschern bearbeitet werden, in gleicher Weise zu beherrschen.

Das vermag aber nicht, die Bedeutung des kühnen und geistvoll durchgeführten Gesamtbildes herabzusetzen, so daß man dem Buche nur die weiteste Verbreitung wünschen kann.

Göttingen. Dr. Kurt Wegener.

W. Ostwald u. R. Luther, Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. III. Auflage herausgegeben von R. Luther und K. Drucker. gr. 8. XVI u. 573 S. m. 351 Fig. Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1910. Gebunden M. 13.—

Die neue Auflage des verbreiteten Handbuches bringt gegenüber der früheren wiederum eine Menge

Erweiterungen und Verbesserungen. Das I. Kapitel „Das Rechnen" ist von Herrn Luther einer vollständigen neuen Bearbeitung unterzogen, die weiteren ersten Bogen sind auch noch von ihm überarbeitet, im übrigen hat Herr Drucker die Neuherausgabe besorgt. Eine Anzahl neuer Abschnitte sind hinzugekommen, so über Transmission, elektrische Öfen, trockne, reine Gase usw. und verschiedene andere wesentlich umgestaltet. Besonders dankenswert sind die praktischen Hinweise auf eine Anzahl kleinerer Laboratoriumshilfsmittel. Dagegen findet sich über Gasleitfähigkeit und Radioaktivität lediglich ein kurzer Hinweis; das ist um so weniger zu billigen als einerseits die radioaktiven Erscheinungen gerade für die physikalische Chemie von weitgehendster Bedeutung sind, und die Methoden zur Messung kleinerer elektrischer Ströme von 10^{-11} bis 10^{-18} Ampere, welche auch sonst auf anderem Gebiete eine wichtige Rolle spielen, hier entwickelt sind. Im ganzen bringt jedenfalls auch die neue Auflage so viel des Nützlichen, daß auch sie viele Freunde finden wird. F. Krüger.

Fr. Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen herausgegeben von Wilh. Hallwachs, Adolf Heydweiller, Karl Strecker, Otto Wiener. I. Bd. XXXV u. 1108 S. Mit einem Bildnis des Verfassers, 1 Tafel und 117 Figuren im Text. Leipzig, Johann Ambrosius Barth. 1910. M. 25.—, gebunden M. 27.—

Die in dem Titel angegebenen Physiker, Schüler und frühere Assistenten von F. Kohlrauch beabsichtigen, die gesammelten Abhandlungen von ihm herauszugeben, was bei der grundlegenden Bedeutung und der vorbildlichen Methodik der Arbeiten von F. Kohlrausch allgemein mit Dank begrüßt werden wird. Zurzeit liegt der I. Band dieser Abhandlungen vor, er enthält die Arbeiten aus dem Gebiete der Elastizität, der Wärme und der Optik der (absoluten) elektrischen Messungen und verschiedenes mehr allgemeineren Inhalts. Die Orientierung über den letzteren wird sehr erleichtert, einmal durch ein sachlich geordnetes Verzeichnis, zweitens durch ein chronologisch geordnetes Verzeichnis und drittens durch ein alphabetisches Namen- und Sachverzeichnis. Vorläufer und Auszüge anderer Arbeiten, sowie einige Gelegenheitsreferate sind nicht abgedruckt, aber in die Verzeichnisse aufgenommen.

Der II. Band soll die Arbeiten aus dem Gebiete der Elektrolyse enthalten und auch ein Lebensbild von F. Kohlrausch bringen. F. Krüger.

F. Auerbach, Die Grundlagen der Musik. (Wissen und Können. Band 18.) gr. 8. VI u. 209 S. mit 71 Abbildungen. Leipzig, Joh. Amb. Barth. 1911. Gebunden M. 5.—

Das vorliegende Buch ist aus allgemeinverständlichen Vorträgen hervorgegangen, die an der Universität Jena gehalten wurden, und ist in erster Linie für den gebildeten Laien bestimmt. In der Einleitung wird in fesselnder Weise der Zusammenhang zwischen Kunst und Wissenschaft besprochen, wobei natürlich besonders die Musik berücksichtigt wird. Der zweite und dritte Vortrag ist der Charakterisierung der Töne und der Besprechung der Tonleiterbildung gewidmet. Ref. würde es für erwünscht halten, daß auch sprachlich zwischen „Klang" und „Ton" streng geschieden und nicht von der „Klangfarbe" von „Tönen" gesprochen wird. Verhältnismäßig sehr ausführlich werden im 4. bis 8. Vortrage die Tonerzeuger und Musikinstrumente, inkl. menschliche Stimme, behandelt. Der 9. Vortrag befaßt sich hauptsächlich mit der Wellenlehre und mit den sekundären Klangerscheinungen, Schwebungen und Kombinationstönen. Ref. will es scheinen, daß das Problem der Schwebungen und Kombinationstöne in Anbetracht seiner großen Bedeutung für die Theorie der Konsonanz und Dissonanz etwas zu kurz gekommen ist. Im 10. Vortrag wird die Physiologie des Hörens besprochen. Hieran schließen sich im letzten, 11. Vortrag die Besprechung von Harmonie, Melodie und Tonalität, sowie einige kurze Bemerkungen über musikalische Ästhetik.

Das Buch ist anziehend geschrieben und kann jedem musikalisch Interessierten empfohlen werden, der sich über die physikalisch-physiologischen Grundlagen der Musik orientieren will.

Breslau. E. Waetzmann.

G. Urbain, Introduction à l'étude de la spectrochimie. (Leçons professées à la faculté des sciences de l'université de Paris.) gr. 8. III u. 248 S. mit 70 Figuren und 9 Tafeln. Paris, A. Hermann & Fils. 1911. Gebunden Fr. 10.—

Das aus Vorlesungen entstandene Buch des durch seine Entdeckungen auf dem Gebiet der seltenen Erden rühmlichst bekannten Verfassers wendet sich vornehmlich an Chemiker, um ihnen die modernen, über bloße Flammenbeobachtungen hinausgehenden Hilfsmittel der Spektroskopie dringend zu empfehlen. Es stehen daher einige die Physik der Spektralanalyse einleitende Kapitel voran, woran sich dann die Besprechung der Mittel und Resultate schließen bei der Untersuchung des Lichtes von Flammen, Geißlerröhren, Lichtbögen und Funken, Lumineszenzspektren und Absorptionsspektren (besonders im Ultraviolett). Der Darstellungsweise sieht man durchaus den erfahrenen Praktiker an, der unter Weglassung alles Unwesentlichen die modernsten Methoden auf einfachste Weise anzuwenden sucht. Viele von den empfohlenen Anordnungen dürften noch kaum so im Zusammenhang veröffentlicht sein. Den Schluß macht noch ein ziemlich ausführliches Kapitel über die wesentlichsten Gesetze über den Aufbau der Spektren. H. v. Wartenberg.

L. Graetz, Das Licht und die Farben. Sechs Vorlesungen, gehalten im Volkshochschulverein München. (Aus Natur und Geisteswelt. 17. Bändchen.) 3. Auflage. 8. VI u. 145 S. mit 117 Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner. 1910. Gebunden 1.25

Der Verfasser gibt eine besonders leichtverständliche populäre Darstellung der Optik. Der erste Teil enthält die Erscheinungen der Reflexion und Brechung, der Dispersion des Lichtes und der Emissionsspektren. Der zweite Teil setzt die Auffassung des Lichtes als Wellenbewegung auseinander. (Interferenz, Beugung, Doppelbrechung.) Die Darstellung wird unterstützt durch eine große Zahl von Abbildungen.

Försterling.

E. Baur, Themen der physikalischen Chemie. Auf Veranlassung des Vereins deutscher Ingenieure an der technischen Hochschule zu Braunschweig gehaltene Vorträge. gr. 8. V u. 113 S. m. 52 Abbildungen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1910. Geheftet M. 4.—, gebunden M. 4.80.

Das Buch ist aus Vorlesungen für Ingenieure entstanden und gibt in 9 Kapiteln eine einfache, leicht verständliche Einführung in die praktischen Anwendungen der physikalischen Chemie, die in den letzten Jahren von immer größerer Bedeutung geworden sind. Die einzelnen Kapitel sind:

1. Vom Wesen der physikalischen Chemie.
2. Voltaketten.
3. Der Hochofen.
4. Aus der anorganischen Großindustrie.
5. Katalyse.
6. Gasexplosionen.
7. Explosivstoffe.
8. Metallographie.
9. Kolloide und Absorption.

Auf dem kurzen Raum ist ein vielseitiger Inhalt zusammengetragen. Die Darstellung ist frisch und anregend. Besonders wertvoll sind die beigefügten, zahlreichen, eingehend beschriebenen und lehrreichen Demonstrationsversuche. Von den theoretischen Darlegungen wäre folgender Punkt richtig zu stellen: Bei dem Kriechen des auf einer Seite mit Kaliumbichromatlösung benetzten Quecksilbertropfens handelt es sich nicht um eine Absorptionserscheinung, sondern einfach um ein Elektrokapillarphänomen.

Für alle, die sich über die mannigfachen Anwendungsgebiete der physikalischen Chemie orientieren wollen oder Demonstrationsversuche anzustellen haben, kann das Buch warm empfohlen werden.

F. Krüger.

Tagesereignisse.

Ferienkurse Jena. Vom 5.—17. August 1912. (Für Damen und Herren.) Es werden im ganzen mehr als 50 verschiedene Kurse gehalten, meist zwölfstündige, von denen für unsere Leser die nachstehenden von besonderem Interesse sind: Baedeker: Höchste und niedrigste Temperaturen, ihre Erzeugung, Messung und Verwendung. — Knopf: Populäre Astronomie; Zeit- und Ortsbestimmung, mit praktischen Übungen. — Siedentopf: Kinematographische Projektionen mikroskopischer Objekte. — Immendorf: Grundzüge der Chemie und Darlegung der wichtigsten chemischen Vorgänge in der Natur.

Ausführliche Programme sind kostenfrei durch das Sekretariat der Ferienkurse (Jena, Gartenstraße 4) zu haben.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Karl Willy Wagner für Theorie der elektrischen Vorgänge in Leitungen, an der Universität Zürich Dr. O. Baudisch für Chemie.

Ernannt: Dozent Evert Norlin zum Leiter des Chemisch-Technischen Laboratoriums der Materialprüfungsanstalt an der Technischen Hochschule Stockholm, Dr. Dimitr. Aeginitis zum ord. Professor für Astronomie und Dr. Hondros zum ord. Professor für Physik an der Universität Athen, der Assistent am chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Bonn Dr. Paul König zum Leiter der chemischen Abteilung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Kairo, der Professor an der Universität Saratow Wladimir Wasiljewitsch Tschelinzew zum ord. Professor der Chemie an der Universität Moskau, der frühere ord. Professor für anorganische Chemie an der Universität Moskau Dr. N. D. Zelinsky zum Leiter des Laboratoriums beim Finanzministerium in St. Petersburg, der a.o. Professor der organischen Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Karl G. Schwalbe zum ord. Professor der Chemie an der Forstakademie Eberswalde, der Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Professor Carl Frenzel zum ord. Professor der anorganischen, physikalischen und analytischen Chemie an derselben Hochschule, der Professor der analytischen und kosmischen Mechanik am Collège de France Jaques Hadamard zum Professor für Analysis an der École polytechnique in Paris, der Professor für Topometrie und Kubatur der Terrassen an der École des Ponts et Chaussées in Paris Maurice d'Ocagne zum Professor für Geometrie an der École polytechnique daselbst, Dr. A. P. Laurie, Prinzipal des Heriot-Watt-College in Edinburgh, zum Professor der Chemie an der Royal Academy, der erste Chemiker und Abteilungsvorsteher an der Versuchsstation Hohenheim Dr. Gustav Fingerling zum Vorstand der Versuchsstation Leipzig-Möckern, der Laboratoriumsvorstand an der Moorversuchsstation in Bremen Professor Dr. H. F. Süchting zum ord. Professor für Chemie, Mineralogie und Geologie an der Forstakademie Hann.-Münden.

Ehrung: Der ord. Professor der Geophysik an der Universität Göttingen Dr. Emil Wiechert wurde zum korrespondierenden Mitglied der physikalisch-mathematischen Klasse der Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin ernannt.

Gestorben: Der frühere a.o. Professor der medizinischen Physik an der Universität Königsberg Geh. Medizinalrat Dr. Alfred Grünhagen, der a.o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Chicago und a.o. Professor der Pharmakologie am Rush Medical College daselbst Dr. Waldemar Koch (Neffe Robert Kochs), der ord. Professor der Physik und Mathematik an der Universität Athen Dr. Timoleon Argyropulos, der frühere Präsident der Society of Public Analysis and other analytical Chemists Dr. John Muter in Worthing.

Angebote.

Zum **1. April d. J.** ist an dem Göttinger physikalischen Institut eine neu gegründete

Assistentenstelle

zu besetzen. Zu den Obliegenheiten des neuen Assistenten würde insbesondere auch die Teilnahme an der Leitung der praktischen Übungen in Radioaktivität und Elektronik gehören. Bewerber, welche in dieser Richtung wissenschaftlich gearbeitet haben, würden in erster Linie berücksichtigt werden. Meldungen sind, unter Anfügung eines Berichtes über die seitherige wissenschaftliche Tätigkeit, zu richten an

Professor Dr. **E. Riecke, Göttingen.**

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.